SÉRIE A, N° 4430
N° D'ORDRE : 5278

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Jacques ODDOUX

1re THÈSE. — Polymérisation anionique coordinée du propylène avec un système catalytique hautement stéréospécifique.

2e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.
Matières plastiques soufrées.

Soutenues le 18 Mars 1965 devant la Commission d'examen

MM.	G. CHAMPETIER	*Président.*
	M. MAGAT	*Examinateurs.*
	P. SIGWALT	
	G. NATTA	*Membre invité.*

VERSAILLES
IMPRIMERIE LA GUTENBERG

1965

Série A, N° 4430
N° d'ordre : 5278

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Jacques ODDOUX

1re **THÈSE. — Polymérisation anionique coordinée du propylène avec un système catalytique hautement stéréospécifique.**

2e **THÈSE.** — Propositions données par la Faculté.
Matières plastiques soufrées.

Soutenues le 18 Mars 1965 devant la Commission d'examen

MM. G. Champetier ..... *Président.*
M. Magat ..... } *Examinateurs.*
P. Sigwalt ..... }
G. Natta ..... *Membre invité.*

VERSAILLES
IMPRIMERIE LA GUTENBERG

1965

UNIVERSITEITSBIBLIOTHEEK
LEIDEN

FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE PARIS

JANVIER 1964

PROFESSEURS

Doyen ..... M. ZAMANSKY

G. JULIA	T	Analyse supérieure et algèbre supérieure.
PRENANT	T	Anatomie et histologie comparée.
GRASSÉ	T	Evolution des êtres organisés.
PRÉVOST	T	Chimie organique.
WYART	T	Minéralogie et cristallographie.
TEISSIER	T	Zoologie.
MANGENOT	T	Biologie végétale (Orsay).
AUGER	T	Physique quantique et relativité.
MONNIER	T	Physiologie générale.
PIVETEAU	T	Paléontologie.
ROCARD	T	Physique (E.N.S.).
CARTAN	T	Mathématiques (E.N.S.).
LAFFITTE	T	Chimie générale.
FAVARD	T	Géométrie supérieure.
COULOMB	T	Physique du globe.
COUSIN (Mlle)	T	Biologie animale (S.P.C.N.).
CHRÉTIEN	T	Chimie minérale.
DRACH	T	Zoologie.
KASTLER	T	Physique (E.N.S.).
EPHRUSSI	T	Génétique.
RIVIÈRE	T	Géologie (S.P.C.N.) et sédimentologie (Orsay).
GAUTHERET	T	Biologie végétale (P.C.B.).
R. LUCAS	T	Recherches physiques.
A. THOMAS	T	Biologie cellulaire.
ARNULF	T	Optique appliquée.
MORAND	T	Physique Enseignement.
SOLEILLET	T	Physique (P.C.B.).
FORTIER	T	Mécanique expérimentale des fluides.
PETIT	T	Biologie maritime.
QUENEY	T	Météorologie et dynamique atmosphérique.
GALLIEN	T	Embryologie.
EICHHORN	T	Botanique.
DE CUGNAC	T	Biologie végétale (S.P.C.N.).
CAUCHOIS (Mlle)	T	Chimie physique.
THELLIER	T	Physique du globe.
L'HÉRITIER	T	Biologie générale (Orsay).
GRIVET	T	Radioélectricité (Orsay).
PONCIN	T	Mécanique générale.
DUBREIL	T	Arithmétique et théorie des nombres.
QUELET	T	Chimie organique.
CAGNIARD	T	Géophysique appliquée.
CHAMPETIER	T	Chimie macromoléculaire.
CUVILLIER	T	Micropaléontologie.
JUNG	T	Géologie.
TRILLAT	T	Microscopie et diffraction électronique.
WIEMANN	T	Chimie organique et structurale.
JACQUINOT	T	Spectroscopie et physique céleste (Orsay).
VASSY	T	Physique de l'atmosphère.
DESTOUCHES	T	Théories physiques.
AMIEL	T	Chimie générale.
HOCART	T	Minéralogie et cristallographie.
MATHIEU J.-P.	T	Physique optique.
COUTEAUX	T	Cytologie.
MAY	T	Zoologie (Orsay).
CHOQUET	T	Théorie des fonctions et topologie.
FELDMANN	T	Biologie végétale marine.
GUINIER	T	Physique des solides (Orsay).
JOST	T	Physiologie comparée.
FORTET	T	Calcul des probabilités et physique mathématique.
SCHWARTZ	T	Calcul différentiel et intégral.
CHOUARD	T	Physiologie végétale.
MALAVARD	T	Aviation (technique aéronautique).
BRELOT	T	Calcul différentiel et intégral.

NORMANT	T	Synthèse organique.
BENARD	T	Chimie minérale.
BUVAT	T	Botanique (E.N.S.).
DUGUÉ	T	Statistiques mathématiques.
SOULAIRAC	T	Psychophysiologie.
ULRICH	T	Physiologie végétale appliquée.
MARÉCHAL	T	Optique théorique et appliquée.
KIRRMANN	T	Théories chimiques.
CHADEFAUD	T	Botanique.
LE BRETON (Mlle)	T	Physiologie de la nutrition.
LELONG	T	Application de l'analyse à la géométrie.
DEVILLERS	T	Anatomie et histoire comparée.
EHRESMANN	T	Topologie algébrique.
FRANCON	T	Physique (S.P.C.N.).
GLANGEAUD	T	Géographie physique et géologie.
GODEMENT	T	Mathématiques (M.G.P.).
PISOT	T	Technique mathématique de la physique.
ROCH	T	Géologie.
SCHATZMANN	T	Astrophysique.
TERMIER	T	Géologie générale.
ZAMANSKY	T	Mathématiques générales.
LENNUIER	T	Physique (M.G.P.).
RIZET	T	Génétique (Orsay).
ROUTHIER	T	Géologie appliquée.
TONNELAT (Mme)	T	Physique théorique.
DIXMIER	T	Mathématiques (M.P.C.).
SOUCHAY	T	Chimie générale.
AIGRAIN	T	Electrotechnique générale.
BRUSSET	T	Chimie systématique.
M. LÉVY	T	Physique théorique des hautes énergies (Orsay).
CHAIX (Mme)	T	Chimie biologique.
HUREL-PY (Mme)	T	Biologie végétale (P.C.B.).
PIAUX	T	Chimie (M.P.C.).
BRUN	T	Mécanique théorique des fluides.
LEDERER	T	Chimie biologique (Orsay).
DUBREUIL (Mme)	T	Mathématiques (agrégation).
LELONG (Mme)	T	Mathématiques II (E.N.S.).
BELLAIR	T	Géologie (S.P.C.N.).
COTTE	T	Physique électricité.
J.-E. DUBOIS	T	Chimie organique
LAMOTTE	T	Zoologie (E.N.S.).
A. MICHEL	T	Chimie minérale (Orsay).
OLMER	T	Energétique générale.
ROUAULT	T	Electricité (Orsay).
GAUTHIER	T	Mécanique appliquée.
BARCHEWITZ	T	Chimie physique.
BROSSEL	T	Physique atomique.
BUSER	T	Physiologie comparée.
CAMUS	T	Physiologie végétale (Orsay).
CASTAING	T	Physique II thermo (Orsay).
CURIEN	T	Minéralogie et cristallographie.
MOYSE	T	Physiologie végétale (Orsay).
NOIROT	T	Evolution des êtres (Ory).
PANNETIER	T	Chimie générale.
POSSOMPES	T	Zoologie.
PULLMANN	T	Chimie quantique.
TEILLAC	T	Physique nucléaire et radioactivité (Orsay).
TONNELAT	T	Biologie physico-chimique (Orsay).
VILLE	T	Econométrie.
WILLEMART	T	Chimie (P.C.B.).
DODE	T	Chimie (Orsay).
FREYMANN	T	Recherches physiques.
GUINOCHET	T	Biologie végétale (S.P.C.N.) [Orsay].
ROLLET	T	Chimie minérale.
JOSIEN (Mlle)	T	Chimie (S.P.C.N.).
CHEVALLEY	T	Géométrie algébrique et théorique des groupes.
ARNOULT	T	Electronique (Orsay).
CHAPELLE	T	Physique I (Orsay)
DELANGE	T	Mathématiques I (Orsay).
DENY	T	Mathématique générale (Orsay).
GERMAIN	T	Mécanique théorique des fluides.
G. LUCAS	T	Géologie.
ALLARD	T	Chimie physique.
BERTHELOT	T	Physique des particules fondamentales (Orsay).
BRICARD	T	Météorologie et physique de l'atmosphère.
ALBE-FESSARD (Mme)	T	Psycho-physiologie.
FRIEDEL	T	Physique des solides (Orsay).
M. JULIA	T	Etudes des molléculaires complexes.

LENDER	T	Biologie animale (S.P.C.N.) [Orsay].
MAGAT	T	Physico-chimie des radioéléments.
QUINTIN (Mlle)	T	Electrochimie.
MONOD	T	Chimie du métabolisme.
BENOIT	T	Physiologie animale (Orsay).
DE POSSEL	T	Analyse numérique.
CHARLOT	T	Chimie analytique.
LEMÉE	T	Ecologie végétale (Orsay).
GUÉRIN	T	Chimie (M.P.C.) [Orsay].
M. CHATELET	T	Chimie (P.C.B.).
JEAN	T	Physique nucléaire (Orsay).
MATTLER	T	Physique (S.P.C.N.).
BERGERARD	T	Zoologie (Orsay).
BERTEIN	T	Electronique (Orsay).
BOUISSIÈRES	T	Radiochimie.
COUTURE (Mme)	T	Thermo et mécanique physique.
ELLENBERGER	T	Géologie des grandes régions du globe.
FRANC	T	Biologie animale (P.C.B.).
SOHNELL		Botanique tropicale.
STOLKOWSKI	T	Physiologie végétale.
ACHER	T	Chimie biologique.
BAUDOIN		Biologie animale (P.C.B.).
BEAUMONT		Biologie animale (S.P.C.N.).
BLAMONT	T	Géophysique-ionosphère.
BOURREAU	T	Botanique.
D. CURIE		Physique (M.G.P.).
DURAND-DELGA	T	Géologie.
FREON	T	Chimie organique (Orsay).
HELLER	T	Physiologie végétale.
TORTRAT	T	Calcul des probabilités.
CAILLEUX	T	Géologie (S.P.C.N.).
MAGNAN	T	Physique (S.P.C.N.).
DAUDEL	T	Mécanique ondulatoire appliquée à la chimie théorique et à la physique nucléaire.
FOURCROY (Mlle)		Biologie végétale (S.P.C.N.).
CHOQUET-BRUHAT (Mme)	T	Mécanique analytique et mécanique céleste.
VEIL (Mlle)	T	Physiologie générale.
LWOFF	T	Microbiologie.
SIESTRUNCK	T	Mécanique physique et expérimentale.
LACOMBE	T	Métallurgie des métaux nucléaires (Orsay).
BROCHARD	T	Physique (P.C.B.) [Orsay].
CABANNES	T	Mécanique générale.
LESIEUR	T	Mathématiques I (Orsay).
MAZET	T	Mécanique générale (Orsay).
CAIRE		Géographie physique et géologie dynamique.
COMOLET	T	Mécanique des fluides.
CORABOEUF	T	Physiologie animale (Orsay).
DELLOUE		Physique de l'exosphère.
GORENFLOT		Botanique II (Orsay).
HOUILLON		Biologie animale (P.C.B.).
J. JULLIEN		Chimie (S.P.C.N.) [Orsay].
MALGRANGE	T	Technique mathématique de la physique (Orsay).
OLIVIER		Anthropologie.
NOZERAN	T	Botanique II (Orsay).
BLANC-LAPIERRE	T	Physique (E.N.S.) [Orsay].
CHEVAUGEON	T	Botanique (Orsay).
KAHANE	T	Mathématiques (Orsay).
SAMUEL	T	Mathématiques (E.N.S. féminines).
KOURGANOFF	T	Astronomie (Orsay).
THIRY	T	Mécanique céleste.
ABELES		Physique (S.P.C.N.).
AMAT	T	Physique (P.C.B.).
AUBOIN	T	Géologie.
BENOIT-GUEUTAL (Mme)	T	Physique nucléaire et radioactivité (Orsay).
BOUGIS		Biologie marine (Villefranche-sur-Mer).
BRUHAT	T	Mathématiques (M.P.C.).
BRUNN	T	Géologie historique (Orsay).
CHABBAL	T	Physique (M.G.P.) [Orsay].
DEHEUVELS	T	Mathématique propédeutique.
D'ESPAGNAT	T	Physique théorique (Orsay).
FURON	T	Géologie (S.P.C.N.).
GANS (Mme)	T	Génétique.
GENEVES		Biologie végétale (P.C.B.).
GUILBERT		Physique (C.U.S. Orléans).
HUPE	T	Pétrographie.
HOLLANDE	T	Biologie générale.
LIONS	T	Analyse numérique.
MAITTE	T	Chimie (P.C.B.).

Meyer		Physique propédeutique.
Nicolas		Géologie appliquée.
Panigel		Biologie générale.
Ravier		Pétrographie.
Roseau	T	Mécanique théorique des fluides.
Roubine	T	Electronique.
Silber	T	Chimie (P.C.B.).
Uebersfeld	T	Electronique.
Yvon	T	Théories physiques.
Hervé	T	Mathématiques.
Neron	T	Mathématiques (M.P.C.) [Orsay].
Pecker-Wimel (Mme)	T	Astrophysique.
Balkanski		Physique (M.P.C.).
Le Corre	T	Electricité.
Delcroix	T	Physique théorique (Orsay).
Gourdin		Physique théorique des hautes énergies (Orsay).
Lehmann	T	Physique expérimentale des hautes énergies (Orsay).
Nataf	T	Physique nucléaire et radioactivité (Orsay).
Echalier		Biologie animale (P.C.B.).
Barraud		Physiologie cellulaire.
Lioret		Physiologie végétale (Orsay).
Dars		Géologie structurale et géologie appliquée.
Camefort	T	Botanique (agrégation).
Vichniewsky	T	Mécanique industrielle.
Blaquiere	T	Electronique (Orsay).
Arnous	T	Physique théorique.
Tatibouet		Chimie (C.S.U. Orléans).
Malliavin	T	Mathématique propédeutique (Orsay).
Gaudemar		Chimie propédeutique.
Perez y Jorba		Physique expérimentale des hautes énergies (Orsay).
David	T	Chimie (agrégation) [Orsay].
Brousse	T	Mécanique théorique.
Rosch	T	Astronomie.

Le Secrétaire général ..... R. Poullain

Je veux remercier ici la Société Nationale des Pétroles d'Aquitaine pour le soutien matériel qu'elle a apporté à la réalisation de ce travail.

Et en particulier Monsieur VILLE *pour l'aide et la confiance qu'il m'a témoignées.*

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41534905_0078

Je sais gré à Monsieur le Professeur CHAMPETIER, *Membre de l'Institut, de ses conseils et de son assistance.*

Mon extrême reconnaissance va au Professeur Giulio NATTA, *Prix Nobel de Chimie, pour les avis qu'il m'a prodigués.*

Que le Professeur Italo PASQUON *trouve ici l'expression de ma cordiale gratitude.*

A MA FEMME

« Voilà quinze ans que ma pensée est l'ombre de ta pensée. »

ARAGON.

SOMMAIRE

PAGES

1. — Introduction 17

2. — Réactifs utilisés 19

3. — Appareillage mis en œuvre 21

4. — Préparation du catalyseur et conduite des polymérisations 23

A) Préparation du catalyseur 23

B) Conduite des polymérisations 24

5. — Fractionnement du polymère brut 25

6. — Mesures et études effectuées sur le polymère fractionné 27

7. — Résultats des mesures 32

A) Energie d'activation de la réaction de propagation de la polymérisation 32

B) Terminaison des chaînes macromoléculaires 39

1. — Influence de la durée de polymérisation 39

2. — Influence de la quantité de $TiCl_3$ 39

3. — Influence de la concentration de l'organoaluminique. 39

4. — Mécanismes cinétiques et énergie d'activation des processus de terminaison 45

5. — Conclusions 52

C) Etude des phénomènes d'inversion 54

1. — Introduction 54

2. — Détermination de la température de fusion 56

3. — Dépendance entre la température de fusion, la cristallinité et le poids moléculaire 59

4. — Calcul de la fréquence des inversions 67

5. — Résultats obtenus 72

6. — Exploitation des résultats 77

7. — Conclusions 83

POLYMERISATION ANIONIQUE COORDINEE DU PROPYLENE
AVEC UN SYSTEME CATALYTIQUE
HAUTEMENT STEREOSPECIFIQUE

1. — INTRODUCTION

Dans des travaux précédents effectués spécialement par le Professeur NATTA et ses collaborateurs, il a déjà été fait mention de la cinétique de la polymérisation anionique coordinée du propylène (1) et de quelques études sur les processus d'inversion de configuration stérique des unités monomériques au cours de la croissance des chaînes du polymère (2).

En règle générale, ces travaux ont été effectués au moyen des systèmes catalytiques :

$$\gamma\ TiCl_3 — Al(C_2H_5)_3$$

ou

$$\gamma\ TiCl_3 — Al(C_2H_5)_2\,Cl$$

qui sont caractérisés par une stéréospécificité élevée.

Nous avons voulu entreprendre une étude systématique plus approfondie, afin de mieux rechercher les mécanismes qui donnent lieu aux phénomènes d'inversion de configuration stérique des unités monomériques durant la croissance des chaînes.

Pour ce faire, nous avons utilisé le système catalytique

$$\gamma\ TiCl_3 — Al(C_2H_5)_2\,I$$

qui offre une stéréospécificité supérieure à celle des systèmes cités plus haut et qui se trouve parmi les plus stéréospécifiques connus jusqu'à présent (3). En effet, en opérant dans certaines conditions, ce système catalytique permet d'obtenir des polymères du propylène complètement insolubles dans l'heptane normal à l'ébullition (3).

Au cours de ces travaux, nous avons établi également et en premier lieu les valeurs des constantes de vitesse et les énergies d'activation de la réaction de propagation et des divers processus de terminaison des chaînes en fonction du système catalytique étudié. Ces processus sont :

a) un mécanisme de terminaison spontanée ;

b) un mécanisme du premier ordre par rapport à la concentration du monomère ;

c) un mécanisme d'ordre environ égal à 1/2 par rapport à la concentration du composé organoaluminique.

Les résultats obtenus au cours de ces travaux nous permettront donc de préciser une relation éventuelle entre ces mécanismes de terminaison et les phénomènes d'inversion de configuration stérique des motifs monomères qui ont lieu pendant la croissance de la chaîne.

Au cours de l'étude de l'influence de la variation des divers paramères sur le phénomène étudié, nous n'avons pas utilisé la méthode classique qui consiste à faire varier un seul paramètre en maintenant constants les niveaux des autres et cela pour chaque paramètre étudié. Au contraire, nous avons préféré, tout au moins dans les essais préliminaires, changer simultanément les quatre paramètres étudiés : pression partielle du monomère, température, quantité de $TiCl_3$ et concentration de Al $(C_2H_5)_2$ I, en passant d'un essai à l'autre. Chaque paramètre ayant été examiné à quatre niveaux différents, c'est donc un total de seize essais que nous avons effectués comme première base de ces travaux.

Ce sont ensuite les résultats de ces seize essais qui nous ont permis de préciser ultérieurement le type d'expérience à réaliser, les conditions les plus adéquates pour les effectuer afin d'obtenir les résultats les plus rigoureux dans les conclusions que nous recherchons.

2. — REACTIFS UTILISES

$Al(C_2H_5)_2I$ (monoiodure de diéthylaluminium)

Le dérivé halogéné de cet organoaluminique a été préparé par action de l'iodure d'aluminium sur le triéthylaluminium, selon le schéma suivant :

$$2\ Al(C_2H_5)_3 + AlI_3 \rightarrow 3\ Al(C_2H_5)_2I \qquad (1)$$

Cette réaction s'effectue en versant goutte à goutte le triéthyaluminium sur l'iodure d'aluminium (4), sous agitation constante et à 60-70 °C.

Le produit obtenu est ensuite distillé sous un vide de 1 mm Hg ; il se présente sous la forme d'un liquide incolore.

Le triéthylaluminium mis en œuvre a été obtenu à partir du triisobutylaluminium et de l'éthylène ; la réaction s'effectue à 70 °C sous 20 atmosphères d'éthylène ; l'acétylacétonate de nickel sert de catalyseur. Enfin, la distillation à 66-68 °C sous 2 mm de mercure du composé obtenu conduit à l'isolement du triéthylaluminium dont l'analyse est la suivante :

$Al(C_2H_5)_3$	: 92-93 %
$Al(C_2H_5)_2OC_2H_5$	: 7- 8 %
$Al(C_2H_5)_2H$	: absent

L'iodure d'aluminium enfin a été préparé par action directe à 80 °C de l'iode sur l'aluminium (5) :

$$2\ Al + 3\ I_2 \rightarrow 2\ AlI_3 \qquad (2)$$

Ce réactif est lui aussi distillé ; il se présente sous la forme d'un solide blanc légèrement rosé, fondant à 191 °C.

Le monoiodure de diéthylaluminium contenant du carbone marqué a été préparé de la même façon en faisant réagir du triéthylaluminium contenant des atomes de ^{14}C.

Ce triéthylaluminimum marqué sur le carbone est lui-même obtenu à partir de $^{14}C_2H_4$. Celui-ci est préparé au moyen de $Ba\ ^{14}CO_3$ selon la méthode de Cox et Warne (6), basée sur les réactions suivantes :

— Transformation du carbonate de baryum en carbure de baryum ;

— Passage du carbure de baryum à l'acétylène ;

— Hydrogénation de l'acétylène en présence de sels chromeux.

$\gamma\ TiCl_3$

La forme allotropique γ du trichlorure de titane s'obtient par réduction du tétrachlorure de titane au moyen d'un réducteur puissant comme le triéthyl-

aluminium. Cette réduction s'effectue en ajoutant goutte à goutte une solution de l'organoaluminique dans un solvant paraffinique (huile de vaseline, par exemple) à une solution du tétrachlorure de titane dans ce même solvant. Cette réaction se déroule à la température d'environ 200 °C et met en jeu 3 moles de tétrachlorure de titane pour 1 mole de triéthylaluminium.

Le trichlorure obtenu est lavé avec de l'éther anhydre, puis avec de l'heptane et enfin avec du pentane. Dans la suite de nos travaux, nous avons utilisé sous atmosphère d'azote une suspension de ce trichlorure dans du toluène anhydre. En prenant soin :

a) d'opérer avec du toluène parfaitement anhydre ;

b) d'éviter toute entrée d'air lors des manipulations,

il est possible de conserver pendant plusieurs mois de telles suspensions sans observer une altération des propriétés de ce trichlorure de titane.

Le trichlorure de titane préparé de cette façon contient des quantités appréciables de chlorure d'aluminium sous forme de solution solide, qui ne se sépare que difficilement par extraction au moyen d'un solvant, ou par sublimation.

Cette forme allotropique du trichlorure de titane est caractérisée par une structure lamellaire. Chacune des lamelles de ce réseau est constituée de deux plans d'atomes de chlore distants de 2,90 °A. Entre ces deux plans, se trouve un plan contenant les atomes de titane.

Toutefois, si cette structure se retrouve à la fois dans les formes allotropiques α et γ du $TiCl_3$, cette dernière se distingue essentiellement de la précédente par la façon dont se superposent les lamelles décrites ci-dessus. En effet :

a) dans la forme α, la succession des lamelles en sandwich réalise un édifice dans lequel les atomes de chlore occupent les sommets d'un hexagone (7);

b) dans la forme γ, la superposition des lamelles est telle qu'elle fait se disposer les atomes de chlore au sommet d'un cube.

L'analyse du $TiCl_3$ obenu par réduction de $TiCl_4$ est effectuée en dissolvant $TiCl_3$ dans une solution aqueuse d'acide sulfurique à 5 % et en dosant l'élément chlore selon la méthode de VOLHARD ; la somme des oxydes d'aluminium et de titane est déterminée par précipitation à l'ammoniaque ; enfin, le titane seul est dosé par précipitation au Cupferron et calcination du précipité obtenu.

Toluène.

Le toluène (et en général tous les solvants) a été rendu anhydre par ébullition prolongée (4 à 5 jours) sur un alliage sodium-potassium, suivie d'une distillation sur de l'aluminohydrure de lithium. Ce solvant est conservé sous atmosphère d'azote pur en bouteilles de verre sans le maintenir en contact avec un quelconque agent déshydratant.

Propylène.

Le monomère, analysé par chromatographie, contient plus de 99 % de propylène. Les impuretés sont constituées essentiellement par du propane ; il y a absence complète de dérivés acétyléniques.

3. — APPAREILLAGE MIS EN ŒUVRE

Les polymérisations ont été effectuées dans l'appareillage schématisé sur la figure 1. Dans le réservoir (1) en acier inoxydable, se trouve le propylène liquide. Ce réservoir est relié à la bombe (2) contenant du propylène gazeux. Cette bombe a une capacité de 5 850 ml et se trouve reliée à un manomètre à mercure (P2) qui donne à chaque instant sa pression de charge. Par l'intermédiaire d'un manodétendeur (4), cette bombe est reliée à l'autoclave de polymérisation (3). Ce manodétendeur permet un réglage très fin de l'admission du monomère dans l'autoclave. L'autoclave de polymérisation, enfin, est constitué d'un corps cylindrique en acier inoxydable de 500 ml de capacité (Ø 55 mm) relié à un manomètre à mercure (P3) donnant instantanément la pression du milieu réactionnel. Cet autoclave est agité par un système d'oscillations commandé par un moteur, et dont le résultat est de provoquer un balancement autour d'un axe normal à celui de l'autoclave. La vitesse d'agitation est de 40 oscillations à la minute et l'amplitude de celles-ci est de 45°.

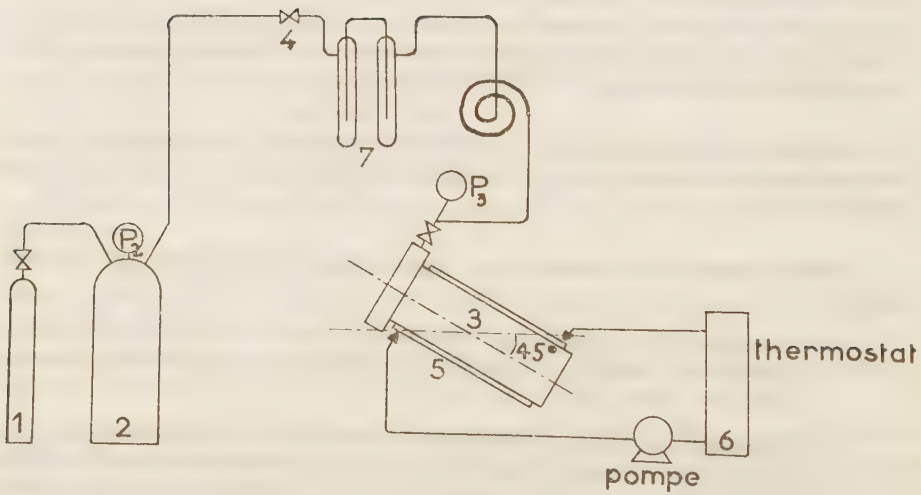
Le corps de l'autoclave est thermostaté au moyen d'une jaquette à circulation d'huile (5) maintenue à température constante au moyen du thermostat (6).

Fonctionnant de la sorte, ce montage permet d'effectuer des polymérisations :

a) à pression décroissante en introduisant dans l'autoclave une certaine quantité de propylène gazeux et en suivant la chute de la pression établie au départ ;

b) à pression constante en alimentant l'autoclave en monomère au fur et à mesure de la consommation de celui-ci et en suivant cette consommation par la chute de pression au sein de la bombe (2) au moyen du manomètre à mercure (P2).

FIG. 1



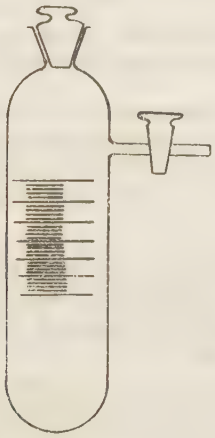
4. — PREPARATION DU CATALYSEUR ET CONDUITE DES POLYMERISATIONS

A. PREPARATION DU CATALYSEUR

Dans tous les essais qui font l'objet de ces travaux, nous avons préparé le système catalytique de la façon suivante :

1° Le récipient utilisé est représenté par la figure 2 ; il est gradué en millilitres à partir de sa partie inférieure. Le robinet latéral permet le passage continuel d'azote R pendant l'introduction des réactifs par l'ouverture supérieure ;

FIG. 2



2° A un certain volume de solvant, du toluène en général, est ajoutée la quantité choisie de dérivé organoaluminique pur. La solution ainsi obtenue est alors additionnée de la suspension de trichlorure de titane en quantité désirée de façon à ce que le volume total du mélange final soit de 250 ml ;

3° La préparation du mélange catalytique a, dans tous les cas, été effectuée à température ambiante et en l'absence de monomère ;

4° Au cours de ces opérations, l'on peut noter :

a) que l'addition du dérivé organoaluminique au toluène ne doit donner naissance à aucun trouble, même léger, dû à un précipité fin d'hy-

droxyde d'aluminium provenant de l'hydrolyse de ce dérivé par l'eau contenue dans le toluène, indiquant par là que celui-ci n'est pas parfaitement anhydre ;

b) dans quelques cas, l'évolution de la couleur violette du trichlorure de titane en une teinte rouge sang que prend immédiatement la suspension finale. Néanmoins, cette coloration rouge sang ne se forme pas si le précipité de chlorure de titane est soumis à un lavage en continu avec du pentane en présence d'une petite quantité de monochlorure de diéthylaluminium ;

5° Il est évidemment indispensable que toutes ces opérations soient effectuées à l'abri de l'humidité et de l'air ambiant en général. A cet effet, nous avons opéré en utilisant de l'azote R comme gaz inerte d'atmosphère de travail.

B. CONDUITE DES POLYMERISATIONS

L'autoclave où doit s'effectuer la polymérisation est purgé de l'air qu'il contenait par des lavages à l'azote, alternés avec un vide complet de l'installation. Après trois à quatre cycles, l'autoclave est mis sous vide et relié au récipient contenant la suspension de catalyseur afin d'y transférer celui-ci.

L'agitation du milieu réactionnel, prévue par les oscillations de l'autoclave, est améliorée en introduisant dans celui-ci une bille d'acier inoxydable.

L'autoclave est alors thermostaté à la température choisie ; l'équilibre établi, le monomère est admis jusqu'à saturation du solvant sous la pression désirée. L'instant final de la saturation (qui dure quelques secondes) constatée d'après un compte-bulles (*fig.* 1) est choisi comme instant initial de la polymérisation.

Lorsque celle-ci est effectuée à pression constante, l'on compense la consommation de monomère par une admission équivalente à partir de la bombe 2 (*fig.* 1). De la sorte, la quantité instantanée de monomère polymérisé est lue sur le manomètre P2 (*fig.* 1).

Au temps choisi comme terme de la polymérisation, l'arrivée de monomère est fermée et l'autoclave ouvert. Le contenu de celui-ci est alors versé dans du méthanol qui décompose le catalyseur et précipite la partie de polymère contenue dans la solution, et l'on rince soigneusement l'autoclave des traces de polymère qui adhéreraient aux parois. Enfin, l'on additionne cette suspension alcoolique d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique afin de dissoudre la partie minérale des produits de décomposition du catalyseur.

5. — FRACTIONNEMENT DU POLYMERE BRUT

Cette suspension alcoolique acide est filtrée et le solide résiduel lavé à nouveau avec du méthanol. A trois reprises, le polymère est agité avec de l'acétone. Les polymères bruts préparés avec le système $Al(C_2H_5)_2I$ — γ $TiCl_3$ sont complètement insolubles dans le méthanol et dans l'acétone. Finalement, ils sont mis à sécher à une température n'excédant pas 60 °C dans une étuve à vide. Le poids du produit sec alors obtenu constitue la quantité totale de polymère (*polymère brut*) obtenu dans la polymérisation considérée.

Afin d'étudier complètement ce polymère, nous lui avons fait subir les traitements successifs suivants :

a) extraction continue à l'éther éthylique (point d'ébullition sous la pression normale : 34,6 °C) ;

b) extraction continue au *n*. heptane (point d'ébullition sous la pression normale : 98,5 °C) ;

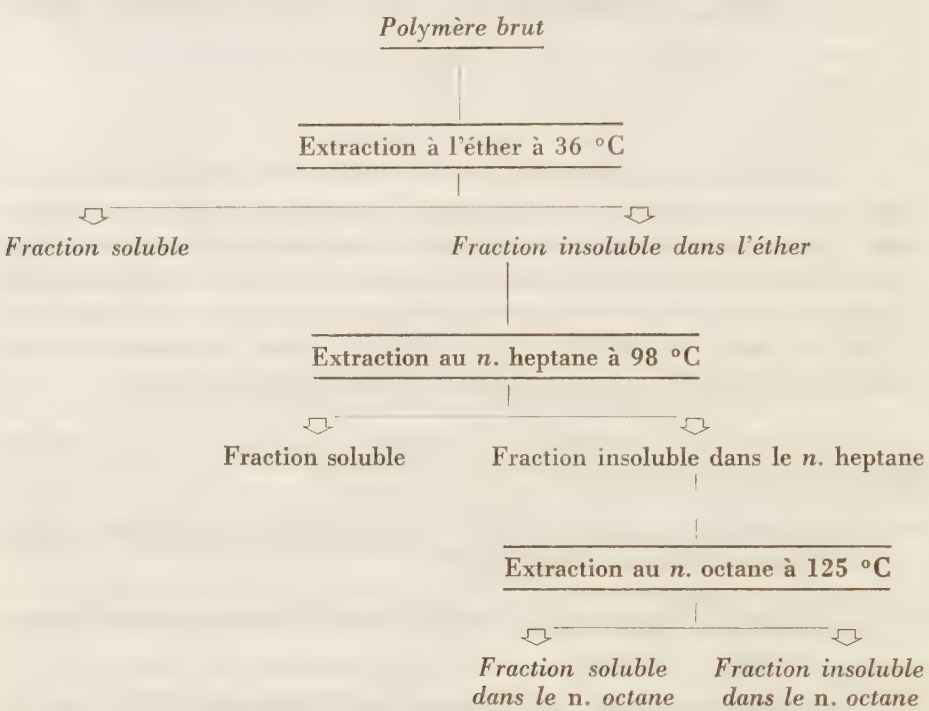
c) extraction continue au *n*. octane (point d'ébullition sous la pression normale : 125 °C).

Ces extractions sont effectuées dans un extracteur du KUMAGAWA, à la température d'ébullition du solvant. La quantité de polymère brut mise à extraire est d'environ 5 grammes. Une durée d'extraction de 24 heures est suffisante pour dissoudre la fraction soluble du polymère. En outre, il est absolument indispensable que l'extraction ait lieu en atmosphère rigoureusement inerte (azote R) afin d'éviter toute peroxydation conduisant à des scissions de chaînes et des réticulations faussant complètement les résultats attendus de l'opération. Cette nécessité d'opérer en absence d'air sera d'autant plus stricte que sera utilisé un solvant à point d'ébullition plus élevé.

La fraction du polymètre insoluble dans le solvant est mise à sécher dans les mêmes conditions que celles décrites précédemment, puis pesée.

La fraction en solution est soumise à une distillation lente sous une pression d'environ 15 mm de mercure. Lorsque le volume liquide est ramené à une cinquantaine de millilitres, il est refroidi et on y ajoute du méthanol pur qui précipite complètement le polymère ; on filtre, on lave à l'acétone et on sèche.

En résumé, le schéma de fractionnement que nous avons adopté est le suivant :



Ce fractionnement nous donne ainsi 4 fractions du polymère brut de départ. Néanmoins, toutes les mesures physicochimiques dont nous parlerons plus loin ont été effectuées sur :

1° le polymère brut ;

2° le résidu à l'éther ;

3° la fraction soluble dans le *n.* heptane ;

4° le résidu au *n.* heptane ;

5° la fraction soluble dans le *n.* octane ;

6° le résidu au *n.* octane.

Nous ne discuterons pas maintenant sur les critères physicochimiques selon lesquels s'effectue le fractionnement. C'est là l'un des points de la discussion ultérieure des résultats.

6. — MESURES ET ETUDES EFFECTUEES SUR LE POLYMERE FRACTIONNE

Sur les 6 portions de polymère énumérées plus haut, nous avons effectué :

a) La mesure du poids moléculaire (moyenne viscosimétrique) par la mesure de la viscosité d'une solution de polymère dans la tétraline à 135 °C au moyen d'un viscosimètre de DESREUX. La correspondance existant entree la viscosité intrinsèque et le poids moléculaire (8) est donnée par la relation (3) :

$$(\eta) = 1{,}75.10^{-4} \quad \overline{PM}v^{0{,}74} \qquad (3)$$

b) le point de fusion obtenu au miscroscope polarisant à platine chauffante dans les conditions suivantes :

— l'échantillon est fondu, puis refroidi à température ambiante, entre deux lames de verre en prenant soin de ne créer aucune tension dans le polymère, par laminage par exemple ;

— il est réchauffé jusquà une température inférieure d'environ 30 °C à celle de sa température de fusion ;

— dans cet état, il est réchauffé à une vitesse d'environ 1°C en 3 à 4 minutes afin de se rapprocher le plus possible des conditions d'équilibre thermodynamique ;

— le point de fusion considéré est celui de la température lue au moment de la disparition de la dernière croix de Malte indiquant la présence de sphérulites de polypropylène.

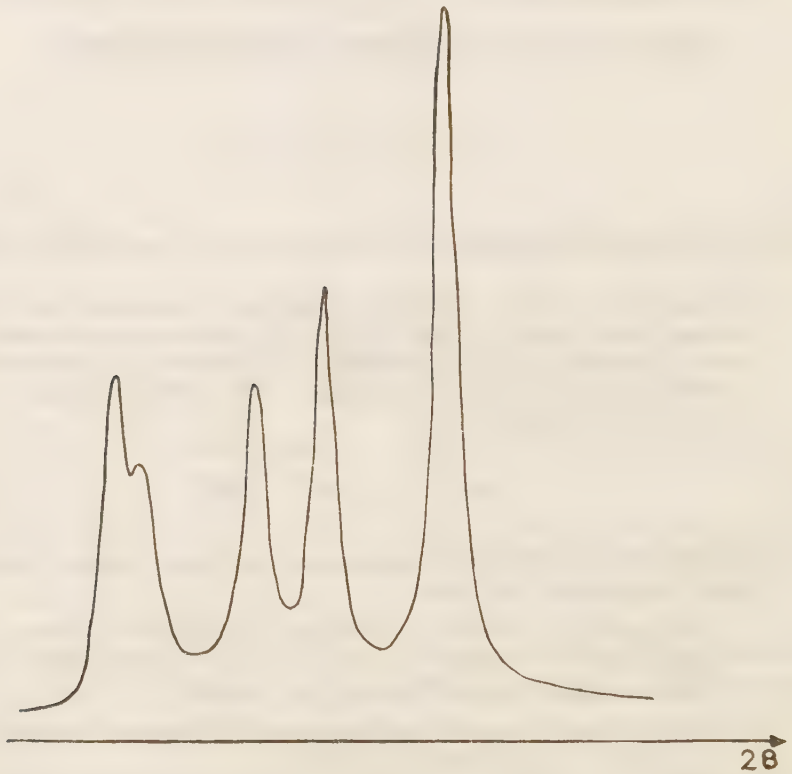
c) La détermination de la cristallinité au moyen de la spectrographie de rayons X.

Rappelons que le taux de cristallinité d'un polymère cristallin est défini par :

$$\text{taux de cristallinité} = \frac{\text{masse de la phase cristalline}}{\text{masse de la ph. cristalline} + \text{masse de la ph. amorphe}}$$

La figure 3 représente un diagramme classique de rayons X obtenu sur une poudre de polypropylène au moyen d'un appareil North Am. Philips Comp. Inc muni de compteur Geiger.

FIG. 3



$AlEt_2$ I = 3.10^{-2} — t = 66 °C — *Résidu à l'heptane :* 97,1 %

$TiCl_3$ = $1{,}82.10^{-2}$ — $P_{C_3H_6}$ = 1 837 mm Hg — *Cristallinité :* 70 %

η = 3.3

A partir d'un tel diagramme, le taux de cristallinité de l'échantillon est calculé de la façon suivante (9) (*fig.* 4) :

a) à partir d'un point A défini par :

— l'abscisse 2 0 = 16°3 ;

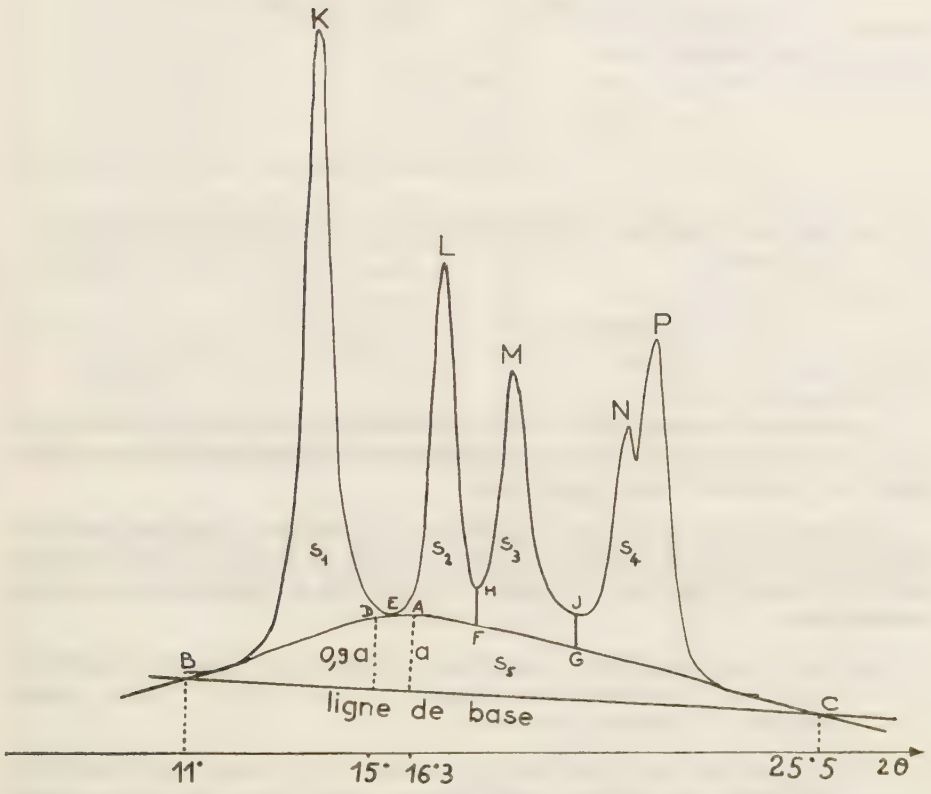
— l'ordonnée égale à celle du premier minimum du diagramme, l'on trace deux demi-droites tangentes aux courbes des deux extrémités du diagramme;

b) Ces demi-droites rencontrent la ligne de base du diagramme en correspondance des points B et C ;

c) la courbe de fond de ce diagramme est alors tracée sachant que :

1° c'est une courbe dont la concavité est orientée vers le bas et dont le maximum est le point A ;

FIG 4



2° un de ses points est un point D d'abcisse 2 θ = 15° et situé à une distance de la ligne de base (mesurée perpendiculairement à l'axe 2 θ égale à 0,9 fois celle séparant cette ligne de base du point A (distance *a*) ;

3° elle passe par les points de tangence des demi-droites AB et AC avec les extrémités du diagramme ;

4° à partir de chaque minimum, l'on trace une verticale coupant la courbe de fond aux points E, F, G. L'on détermine ainsi 5 aires :

aire s_1 : pourtour B K E D B
— s_2 : — E L H F A E
— s_3 : — F H M J G F
— s_4 : — G J N P C G
— s_5 : — E D E A F G C B

La valeur de ces aires, mesurées à l'aide d'un planimètre, est affectée des coefficients suivants :

aire	s_1 :	coefficient	1 ;	valeur obtenue :	S_1
—	s_2 :	—	1,69;	—	S_2
—	s_3 :	—	2,25;	—	S_3
—	s_4 :	—	3,37;	—	S_4
—	s_5 :	—	2,03;	—	S_5

Le taux de cristallinité de l'échantillon est alors obtenu par le rapport :

$$\text{Taux de cristallinité} = \frac{S_1 + S_2 + S_3 + S_4}{S_1 + S_2 + S_3 + S_4 + S_5}$$

Ces mesures de cristallinité ont été effectuées à la fois sur le polymère brut et sur les fractions de ce polymère, en étudiant dans chaque cas l'influence d'un recuit sur la valeur de cette cristallinité.

Ce recuit consistait en un chauffage de l'échantillon placé dans un tube scellé sous atmosphère d'azote sous une pression de l'ordre de 0,01 mm de mercure, pendant des temps variables, et à 150 °C. Le résultat de ces essais montre que :

a) sur le polymère brut, le recuit met en évidence un taux de cristallinité plus élevé, atteignant dans certains cas 140 à 150 % de la valeur obtenue en l'absence de recuit ;

b) sur les fractions de polymère, ce recuit ne fait pas surgir une telle différence des résultats ; ceci est sans doute dû au fait qu'un recuit suffisamment efficace a lieu durant le fractionnement même du polymère à la température d'ébullition du solvant utilisé et durant vingt-quatre heures.

Les tableaux 1, 2 et 3 résument ces essais de recuit des polymères bruts ou fractionnés.

Durée du recuit à 150 °C	Cristallinité aux rayons X
0	50 %
1 h	73 %
1 h 50	72 %
4 h	72 %
6 h	74 %
8 h 15	74 %
22 h	76 %

TABLEAU 1

Pression d'azote : 0,15 mm de Hg. Echantillons trempés dès après recuit.

Viscosité intrinsèque de l'échantillon initial : 9,5 (polymère brut).

Durée du recuit à 150 °C	Cristallinité aux rayons X
0	50 %
4 h 15	70 %
6 h 25	66 %
7 h 15	66 %
8 h 15	69 %

TABLEAU 2

Pression d'azote : 0,15 mm de Hg.

Echantillons non trempés, mais laissés refroidir lentement après recuit. (Polymère brut).

Recuit de 1 heure à	Cristallinité aux rayons X
100 °C	53 %
125 °C	62 %
152 °C	69 %

TABLEAU 3

Pression d'azote : 0,15 mm de Hg.

Echantillons trempés dès après recuit. (Polymère brut).

En conséquence, nous avons estimé qu'un recuit d'une durée d'une heure à 150 °C était suffisant pour obtenir un résultat reproductible lors de la mesure de la cristallinité aux rayons X.

7. — RESULTATS DES MESURES

Afin d'éviter de reporter ici un tableau trop complexe résumant tous les résultats des mesures effectuées lors de chaque polymérisation et sur chacune des fractions des polymères obtenus, nous avons jugé préférable d'utiliser des tableaux de chiffres se rapportant uniquement aux phénomènes étudiés.

A. DETERMINATION DE L'ENERGIE D'ACTIVATION DE LA REACTION DE PROPAGATION DE LA POLYMERISATION DU PROPYLENE A PRESSION CONSTANTE

Nous avons choisi deux méthodes pour déterminer à différentes températures la vitesse globale du processus de polymérisation :

1° Pesée du polymère en fin de réaction et relevé de la durée de la polymérisation ;

2° Lorsque nous sommes en présence d'une vitesse de propagation constante, nous prendrons ce chiffre en considération. Malheureusement dans notre cas, l'emploi de la forme γ du trichlorure de titane conduit rarement à des vitesses constantes de polymérisation. La figure 5 donne une allure type d'une courbe de la cinétique de polymérisation du propylène, telle que nous les avons obtenues dans la plupart des cas.

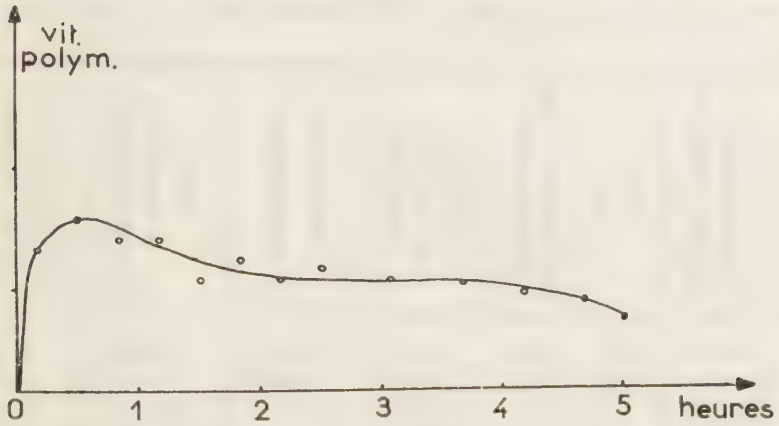
Par conséquent, dans le cours de nos calculs nous nous sommes servis du palier pratiquement horizontal de cette courbe, qui représente par conséquent une vitesse environ constante de polymérisation. C'est donc la valeur de cette vitesse que nous adopterons dans cette méthode de calcul.

1° *Première méthode.*

Le tableau 4 reporte les résultats obtenus lors des essais effectués.

La figure 6 représente la vitesse moyenne de polymérisation, exprimée en grammes de polymère formé par heure et par gramme de trichlorure de titane en fonction de la pression partielle du monomère et ce, pour différentes températures de polymérisation.

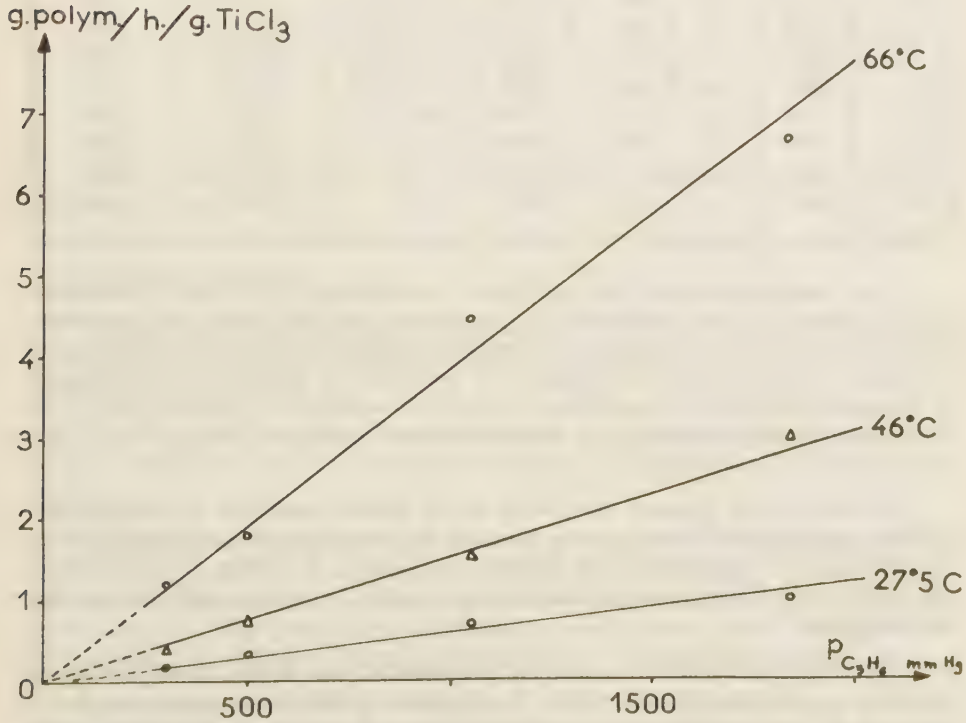
FIG. 5



Variation de la vitesse de polymérisation en fonction de la durée de celle-ci

$TiCl_3$: 4,32 g/l Al/Ti : 0,6 t = 46 °C $P_{C_3H_6}$ = 1 048 mm Hg

FIG. 6



Influence de la pression partielle de monomère sur la vitesse de polymérisation.

TABLEAU 4

Polymérisation du propylène avec le système $TiCl_3$ — $(Al\,C_2H_5)_2\,I$

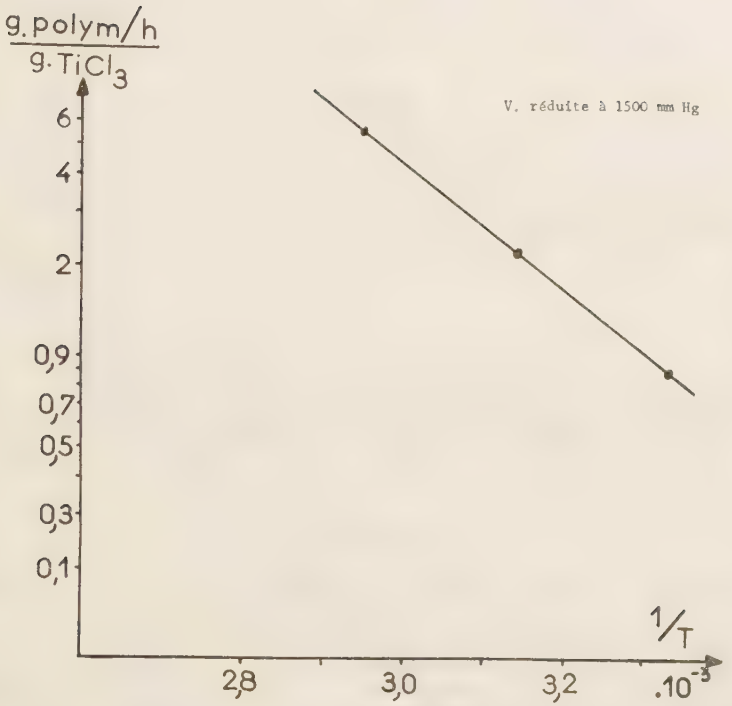
N° de l'essai	Poids de $TiCl_3$ employé (grammes)	Al/Ti (mol)	Température de la polymérisation (°C)	Pression de propylène (mm Hg)	Durée de la polymérisation	Poids de polymère obtenu (grammes)	Vitesse moyenne de polymérisation (g de polymère par h et par g de $TiCl_3$)
1....	0,36	3,2	84°	1.837	3 h 30	6,686	5,31
2....	0,72	1,6	84°	1.837	1 h 40	7,944	6,624
3....	0,72	3,2	84°	1.048	2 h	8,884	6,18
4....	0,72	8,0	66°	500	6 h	7,846	1,823
5....	1,08	2,3	66°	1.837	5 h 15	13,761	6,658
6....	0,72	0,8	27°5	1.837	14 h 15	10,390	1,012
7....	1,08	0,6	46°	1.048	5 h	8,334	1,55
8....	0,36	16,1	27°5	1.048	21 h 45	5,598	0,712
9....	0,36	6,4	46°	500	18 h 30	5,006	0,753
10....	0,72	1,6	46°	300	15 h 10	4,396	0,403
11....	0,35	1,6	66°	300	7 h 40	3,251	1,221
12....	1,74	3,4	46°	1.837	2 h 30	12,989	3,025
13....	1,04	1,11	27°5	500	17 h 45	6,683	0,357
14....	1,01	0,6	46°	1.048	6 h 10	7,671	1,15
15....	1,69	1,4	27°5	300	24 h 05	8,255	0,203
16....	1,69	0,7	66°	1.048	1 h 40	12,281	4,45
18....	1,69	0,3	84°	500	8 h	6,530	0,483
19....	0,34	3,2	84°	1.837	6 h	5,751	2,821

Les données reportées dans la figure 6 et déduites du tableau 4 montrent que la vitesse de polymérisation du propylène, dans les conditions que nous avons examinées, est du premier ordre par rapport à la quantité de trichlorure de titane et par rapport à la pression du propylène et d'ordre zéro par rapport à la concentration de l'aluminium alcoyle. Ces résultats concordent avec ceux concernant la polymérisation du propylène avec le système $TiCl_3$ — $Al(C_2H_5)_3$ (1).

Si alors nous prenons la valeur de la vitesse moyenne de propagation réduite proportionnellement à une pression de propylène choisie arbitrairement à 1.500 mm de mercure, il est possible de reporter la valeur de cette vitesse en fonction de l'inverse de la température absolue, ainsi que nous l'avons fait sur la figure 7.

La courbe ainsi obtenue, qui est précisément une droite, nous permet de calculer graphiquement la valeur de l'énergie d'activation apparente de la réaction de polymérisation du propylène avec le système catalytique choisi et sous une pression constante de monomère.

Fig. 7.



Cette énergie d'activation est trouvée égale à 9 700 calories par molécule gramme de propylène.

2° *Deuxième méthode.*

Rappelons qu'elle consiste dans la mesure de la consommation de propylène pendant une polymérisation à vitesse de propagation constante et à pression constante de monomère.

Le tableau 5 rassemble les conditions et les résultats des essais effectués lors de l'utilisation de cette deuxième méthode. Ce tableau est illustré par la figure 8.

Si alors, comme dans le cas précédent, nous reportons sur un diagramme (*fig.* 9) les quantités de monomère consommées en fonction de l'inverse de la température absolue et réduites proportionnellement à la même pression (par exemple 1 500 mm Hg) nous obtenons une droite à partir de laquelle il sera possible de calculer l'énergie d'activation de la réaction étudiée.

Nous obtenons de la sorte une valeur de 9 300 calories/mol qui est donc l'énergie d'activation apparente de la réaction de polymérisation du propylène avec le système catalytique choisi et sous une pression constante de monomère.

FIG. 8

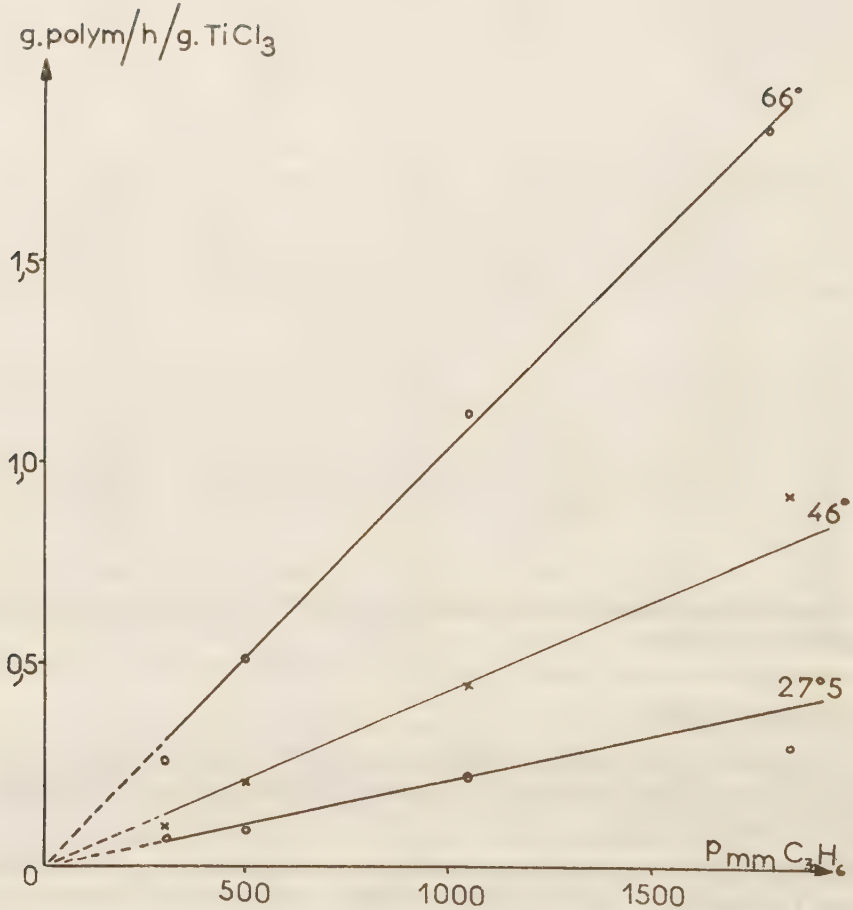


FIG. 9

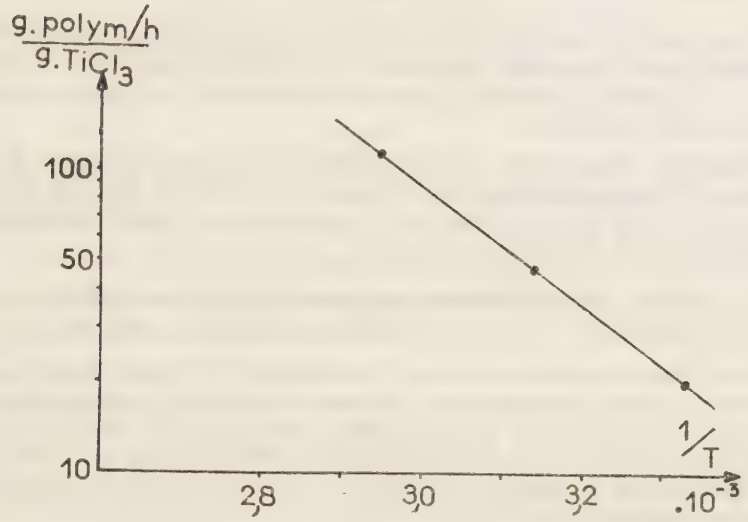


TABLEAU 5

Polymérisation du propylène avec le système γ $TiCl_3$ — Al $(C_2H_5)_2$ I

N° de l'essai	Poids de $TiCl_3$ employé (grammes)	Al/Ti (mol)	Température de la polymérisation (°C)	Pression de propylène (mm Hg)	Vitesse de polymérisation (g de polymère par h et par g de $TiCl_3$) (*)
1	0,36	3,2	84	1'837	2,41
2	0,72	1,6	84	1'837	2,73
3	0,72	3,2	84	1'048	2,19
4	0,72	8,0	66	500	0,51
5	1,08	2,3	66	1'837	1,82
6	0,72	0,8	27,5	1'837	0,30
7	1,08	0,6	46	1'048	0,45
8	0,36	16,1	27,5	1'048	0,23
9	0,36	6,4	46	500	0,21
10	0,72	1,6	46	300	0,10
11	0,35	1,6	66	300	0,26
12	1,74	3,4	46	1'837	0,92
13	1,04	1,1	27,5	500	0,09
14	1,01	0,6	46	1'048	0,33
15	1,69	1,4	27,5	300	0,07
16	1,69	0,7	66	1'048	1,12
18	1,69	0,3	84	500	0,18
19	0,34	3,2	84	1'837	1,06

(*) Mesurée en correspondance du palier des diagrammes vitesse-temps.

3° *Conclusions.*

D'après les résultats reportés dans les deux paragraphes précédents, nous avons retenu pour les calculs ultérieurs E = 9 500 cal/mol comme valeur de l'énergie d'activation apparente du processeus global de la réaction de polymérisation à pression constante.

Si l'énergie d'activation est calculée à concentration constante de monomère et non à pression constante, on trouve E = 13 500 cal/mol puisque la chaleur de solution du propylène dans l'hydrocarbure utilisé comme diluant du catalyseur est égale à 4 000 cal/mol.

Ces résultats sont par ailleurs en parfait accord avec ceux trouvés par NATTA et PASQUON avec le système catalytique γ $TiCl_3$ — $Al(C_2H_5)_3$ (1).

Il faut encore observer que selon ces auteurs (10), étant donné en particulier que le type de polymérisation que nous étudions ne présente pas de stade de terminaison proprement dit des chaînes cinétiques de réaction, l'énergie d'activation apparente de la réaction globale de polymérisation peut être retenue pratiquement égale à l'énergie d'activation du processus de propagation des chaînes polymériques.

B. PROCESSUS DE TERMINAISON DES CHAINES MACROMOLECULAIRES ET LEUR CINETIQUE

Les divers processus de terminaison des chaînes de polypropylène en croissance et leur cinétique peuvent être influencés par les divers paramètres de la polymérisation :

— pression partielle du monomère ;
— concentration du composé organoaluminique ;
— quantité de trichlorure de titane ;
— température de la réaction ;
— durée de la réaction.

Chacune de ces variables a été examinée à quatre niveaux différents en utilisant la méthode statistique dont nous avons parlé plus haut, et qui consiste à faire varier simultanément tous les paramères, en passant d'un essai à l'autre.

Ces essais, que l'on peut qualifier de préliminaires, nous ont permis de préciser certaines conditions opératoires d'expériences entreprises ultérieurement dans le but de déterminer plus rigoureusement les mécanismes étudiés.

I. INFLUENCE DE LA DUREE DE LA POLYMERISATION.

La figure 10 illustre les résultats des essais entrepris en prenant le paramètre « temps » comme seul variable.

Etant données les erreurs expérimentales, nous en avons conclu que dans les conditions que nous avons étudiées (durée des polymérisations d'au moins quelques heures aux plus basses températures expérimentales) le poids moléculaire peut être retenu comme étant indépendant de la durée même de la polymérisation.

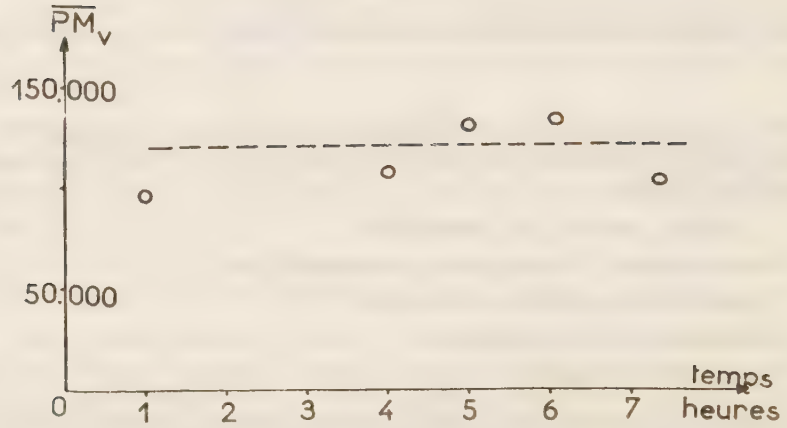
2. INFLUENCE DE LA QUANTITE DE $TiCl_3$.

La figure 11 résume les diverses expériences qui ont été effectuées en changeant d'un essai à l'autre seulement la quantité de $TiCl_3$. Là également, ce facteur n'a pratiquement pas d'influence sur le poids moléculaire du polypropylène.

3. INFLUENCE DE LA CONCENTRATION DU DERIVE ORGANOALUMINIQUE.

A partir des résultats rassemblés dans le tableau 6, l'on peut constater que dans les essais effectués aux températures plus élevées, le poids moléculaire

FIG. 10



Influence de la durée de la polymérisation sur le poids moléculaire du polymère obtenu

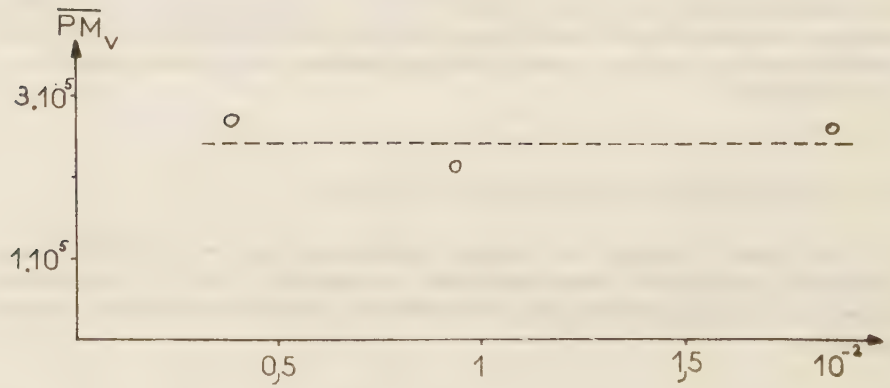
$[AlEt_2I] = 1{,}5.10^{-2}$

$[TiCl_3] = 2{,}61.10^{-2}$

$t = 46\ °C$

$P_{C_3H_6} = 1\ 048$ mm Hg

FIG. 11



Influence de la quantité de $TiCl_3$ sur le poids moléculaire du polymère obtenu.

$[AlEt_2I] = 3.10^{-2}$

$t = 84\ °C$

$P = 1\ 837$ mm Hg

du polymère brut est notamment influencé par la concentration du composé organoaluminique et par la pression partielle du propylène.

Ceci fait donc penser que dans ces conditions le processus de terminaison des chaînes qui prédomine sur les autres, a une vitesse qui dépend de la concentration de l'iodure de diéthylaluminium.

Afin d'étayer cette hypothèse et pour mieux connaître le mécanisme cinétique du processus, nous avons effectué des polymérisations avec différentes concentrations en aluminium alcoyle, toutes choses étant égales par ailleurs ; une série de ces essais a été effectuée avec du monoiodure de diéthylaluminium contenant du ^{14}C.

TABLEAU 6

Poids moléculaires viscosimétriques moyens de polypropylènes obtenus sous diverses conditions avec le système $TiCl_3$ — $Al(C_2H_5)_2I$

Température : 27°5

N° de l'essai	Pression partielle propylène mm Hg	[$AlEt_2$ I] mole/litre	[$TiCl_3$] mole/litre	PM_v polymère brut
6	1'837	$1{,}5.10^{-2}$	$1{,}866.10^{-2}$	2'460'000
8	1'048	15.10^{-2}	$0{,}933.10^{-2}$	1'835'000
13	500	3.10^{-2}	$2{,}61.10^{-2}$	1'820'000
15	300	6.10^{-2}	$4{,}435.10^{-2}$	676'000

Température 46 °C

7	1'048	$1{,}5.10^{-2}$	$2{,}61.10^{-2}$	1'305'000
9	500	6.10^{-2}	$0{,}933.10^{-2}$	641'000
10	300	3.10^{-2}	$1{,}866.10^{-2}$	469'000
12	1'837	15.10^{-2}	$4{,}435.10^{-2}$	1'375'000
14	1'048	$1{,}5.10^{-2}$	$2{,}61.10^{-2}$	1'330'000
22	1'048	$4{,}5.10^{-2}$	$2{,}61.10^{-2}$	1'170'000
23	1'048	9.10^{-2}	$2{,}61.10^{-2}$	1'120'000
24	1'048	15.10^{-2}	$2{,}61.10^{-2}$	860'000
25	1'048	$1{,}5.10^{-2}$	$2{,}61.10^{-2}$	957'000
26	1'048	$1{,}5.10^{-2}$	$2{,}61.10^{-2}$	1'030'000
31	1'048	$1{,}5.10^{-2}$	$2{,}61.10^{-2}$	1'070'000

TABLEAU 6 (*suite*)

Température : 66 °C

N° de l'essai	Pression partielle propylène mm Hg	[$AlEt_2$ I] mole/litre	[$TiCl_3$] mole/litre	$\overline{PM}_v$ polymère brut
5	1'837	6.10^{-3}	$2{,}61.10^{-2}$	630'000
11	300	$1{,}5.10^{-3}$	$0{,}933.10^{-2}$	228'000
16	1'048	3.10^{-3}	$4{,}435.10^{-2}$	341'000
30	500	15.10^{-3}	$1{,}866.10^{-2}$	173'000

Température : 70°5

90	2'000	$3{,}75.10^{-2}$	$1{,}295.10^{-2}$	645'000

Température : 70,5 °C

1	1'837	3.10^{-3}	$0{,}933.10^{-2}$	239'000
3	1'048	6.10^{-3}	$1{,}866.10^{-2}$	109'800
18	500	$1{,}5.10^{-3}$	$4{,}435.10^{-2}$	103'500
20	300	15.10^{-3}	$2{,}61.10^{-2}$	20'500
19	1'837	3.10^{-3}	$0{,}933.10^{-2}$	203'500
21	1'837	3.10^{-3}	$0{,}391.10^{-2}$	270'000
28	1'837	3.10^{-3}	$1{,}866.10^{-2}$	256'000

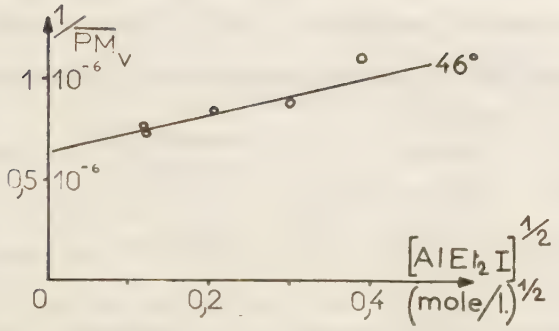
Les résultats obtenus dans ces essais sont reportés dans les tableaux 7, 8 et 9.

Si on les reporte en diagramme (*fig.* 12 et 13) l'on observe que, soit l'inverse du poids moléculaire, soit la radioactivité spécifique du polymère (*) sont, en première approximation, fonctions linéaires croissantes de la racine carrée de la concentration de monoiodure de diéthylaluminium.

Ces résultats sont semblables à ceux obtenus par NATTA et PASQUON (1) dans le cas de la polymérisation du propylène avec le système α $TiCl_3$ — $Al(C_2H_5)_3$. Ils permettent en particulier d'affirmer que le mécanisme de terminaison des chaînes dont la vitesse dépend de la concentration du composé organoaluminique est assimilable à un échange de groupes alcoyles de ce composé avec les chaînes en croissance.

(*) Si l'on extrapole la ligne droite de la figure 13 jusqu'à $[Al(C_2H_5)_2\ I]^{0.5} = 0$, celle-ci ne passe pas par l'origine des ordonnées. Cela peut être dû à une radioactivité de fond qui n'intéresse pas le processus de polymérisation proprement dit.

FIG. 12



Variation de l'inverse du poids moléculaire en fonction de la racine carrée de la concentration de l'organoaluminique.

FIG. 13

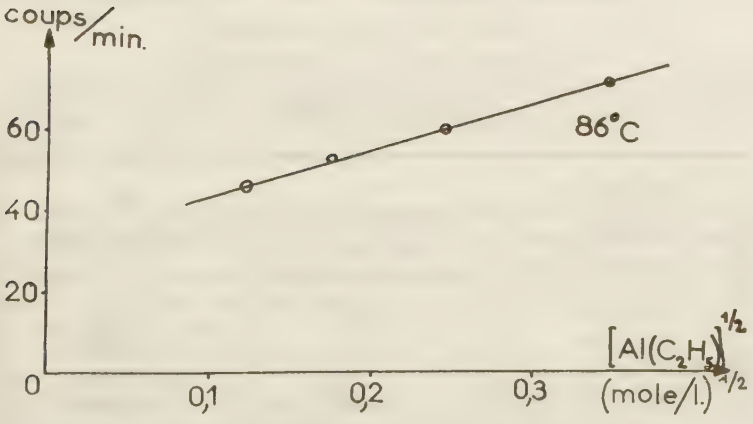


TABLEAU 7

Influence de la concentration de l'aluminium alcoyle sur le poids moléculaire du polypropylène brut obtenu avec le système γ $TiCl_3$ — $Al(C_2H_5)_2I$

γ $TiCl_3$ = 2,61.10^{-2} mol/l ; t = 46 °C ; $P_{C_3H_6}$ = 1 048 mm Hg

N° de l'essai	[$Al(C_2H_5)_2$ I] mole/l	[η] Polymère brut 100 cm^3/g	$\overline{PM}_v$ Polymère brut
7	1,5×10−2	5,82	1.305.000
14	1,5×10−2	6,0	1.330.000
22	4,5×10−2	5,4	1.170.000
23	9×10−2	5,2	1.120.000
24	15×10−2	4,3	860.000

TABLEAU 8

Influence de la concentration de l'aluminium alcoyle sur le poids moléculaire du polypropylène brut obtenu avec le système γ $TiCl_3$ — $Al(C_2H_5)_2I$

γ $TiCl_3$ = 1,3 × 10^{-2} mol/l

t = 86 °C ; $P_{C_3H_6}$ = 1 900 mm Hg.

Durée : 2 heures

[$Al(C_2H_5)_2$ I] mole/l	[η] Polymère brut 100 cm^3/g	$\overline{PM}_v$ Polymère brut
1,2×10−2	1,86	276.000
3,0×10−2	1,27	165.000
9,1×10−2	1,06	119.000
12,0×10−2	0,96	113.000

TABLEAU 9

Polymérisation du propylène avec le système γ $TiCl_3$ — $Al(C_2H_5)_2 I$ (radioactif) $TiCl_3 = 0{,}91 \times 10^{-2}$ mol/l ; $t = 86$ °C
$P_{C_3H_6} = 1\,850$ mm Hg ; durée 2 . 1/2 h.
Radioactivité spécifique de $Al(C_2H_5)_2 I$ 39 000 coups/min.

N° de l'essai	$[AlEt_2 I]$ mole/litre	Radioactivité du polymère brut coups/minute
37	$1{,}5.10^{-2}$	46
34	3.10^{-2}	53
35	6.10^{-2}	60
36	12.10^{-2}	72

La relation ainsi mise en évidence entre la vitesse de terminaison et la racine carrée de la concentration du composé alcoyle aluminique peut être interprétée en admettant que ce composé prend part (directement ou indirectement) à l'échange des groupes alcoyles sous sa forme dissociée. En effet, d'une façon analogue à ce qu'il advient dans le cas du triéthylaluminium monoiodure de diéthylaluminium existe sous une forme associée. Mais on ne connaît pas assez bien la constante de l'équilibre :

$$Al_2(C_2H_5)_4 I_2 \rightleftarrows 2\ Al(C_2H_5)_2 I$$

pour pouvoir préciser exactement la dépendance entre les concentrations de l'espèce dissociée et de l'espèce non dissociée ; néanmoins, si cet équilibre est nettement déplacé vers la gauche la concentration de l'espèce dissociée est pratiquement proportionnelle à la racine carrée de la concentration totale du composé aluminique.

4. RECHERCHE DU MECANISME ET DES ENERGIES D'ACTIVATION DES PROCESSUS DE TERMINAISON DES CHAINES POLYMERIQUES.

Les résultats reportés dans le paragraphe précédent montrent que l'expression de l'inverse du poids moléculaire contient un terme environ proportionnel à $[Al(C_2H_5)_2 I]^{0,5}/P_{C_3H_6}$. Ce terme est dû à l'existence d'un processus de terminaison des chaînes polymériques dont la vitesse dépend de la concentration de l'aluminium alcoyle.

D'une façon semblable à ce qui a été observé dans le cas de la polymérisation du propylène avec le système α $TiCl_3$ — $Al(C_2H_5)_3$ (1), nous avons supposé que, même dans notre cas, les autres processus de terminaison des chaînes polymériques étaient :

a) Une terminaison spontanée de premier ordre par rapport à la concentration des chaînes en croissance (ou des centres actifs) ;

b) Une terminaison de premir ordre par rapport à la concentration du monomère, équivalent à un processus de transfert de chaîne.

Ces divers processus de terminaison peuvent être représentés par les schémas suivants (1) :

Terminaison spontanée :

$$[\text{Cat}]\,CH_2-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-(CH_2-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH})_n\,R \xrightarrow{k'_1} [\text{Cat}]\,H + CH_2=\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}-(CH_2\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH})_n\,R$$

[Cat] = complexe catalytique sur lequel croît la chaîne polymérique R = groupe alcoyle.

Transfert avec le monomère :

$$[\text{Cat}]\,CH_2\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-(CH_2-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH})_n\,R +$$

$$CH_2=\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH} \xrightarrow{k'_2} [\text{Cat}]\,CH_2CH_2CH_3 + CH_2=\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}-(CH_2\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH})_n\,R$$

La présence des doubles liaisons vinylidéniques qui résultent de ces deux processus a été observée par l'examen infra-rouge (11).

Echange d'alcoyles :

$$[\text{Cat}]\,CH_2-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-(CH_2-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH})_n\,R + Al(C_2H_5)_2\,I \xrightarrow{k'_3}$$

$$[\text{Cat}]\,CH_2CH_3 + (C_2H_5\,I\,AlCH_2-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-(CH_2-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH})_n-R$$

Les complexes [Cat] H, [Cat] — $CH_2CH_2CH_3$ et [Cat] CH_2CH_3 peuvent initier chacun d'eux une nouvelle chaîne polymérique et par conséquent aucun de ces processus ne donne lieu à une terminaison proprement dite des chaînes cinétiques de polymérisation.

Par conséquent, selon ces hypothèses la relation qui existe entre l'inverse du degré de polymérisation moyen en nombre et les paramètres cinétiques des

diverses étapes de la réaction de polymérisation prise dans son ensemble pourra s'écrire sous la forme :

$$\frac{1}{\bar{x}_n} = \frac{42}{P_n} = \frac{k'_1}{k_p \cdot p} \# \frac{k'_2}{k_p} + \frac{k'_3}{k_p} \cdot \frac{K_{Al}^{0,5} [Al(C_2H_5)_2 I]^{0,5}}{p} \qquad (5)$$

où : x_n = degré moyen en nombre de polymérisation ;

42 = poids moléculaire du propylène ;

k'_1 = constante de vitesse du processus de terminaison spontané ;

k'_2 = constante de vitesse du processus de terminaison avec le monomère ;

k'_3 = constante de vitesse du processus de terminaison dépendant de la concentration de l'alcoyaluminium ;

k_p = constante de vitesse du processus de propagation de la chaîne ;

p = pression partielle du propylène ;

K_{Al} = constante d'équilibre de la réaction de dissociation

$$Al_2(C_2H_5)_4 I_2 \rightleftarrows {}_2Al(C_2H_5)\ I$$

Si l'on suppose que les polymères obtenus ont tous une distribution des poids moléculaires du même type (12), l'on peut estimer qu'il y a proportionnalité entre les masses moléculaires moyennes en nombre et les masses moléculaires viscosimétriques (12) et écrire alors :

$$\frac{1}{\overline{PM}_V} = \frac{k_1}{p} + k_2 + k_3 \frac{[Al(C_2H_5)_2 I]^{0,5}}{p} \qquad (6)$$

A partir des droites de la figure 12, on calcule :

$$k_3 = 9{,}5 \times 10^{-4} \text{ à } t = 46\ ^\circ C$$
$$\text{et } k_3 = 420 \times 10^{-4} \text{ à } t = 86\ ^\circ C.$$

En portant cette de valeur de k_3 dans l'équation 6 on peut calculer k_1 *et* k_2 en reportant en diagramme l'équation :

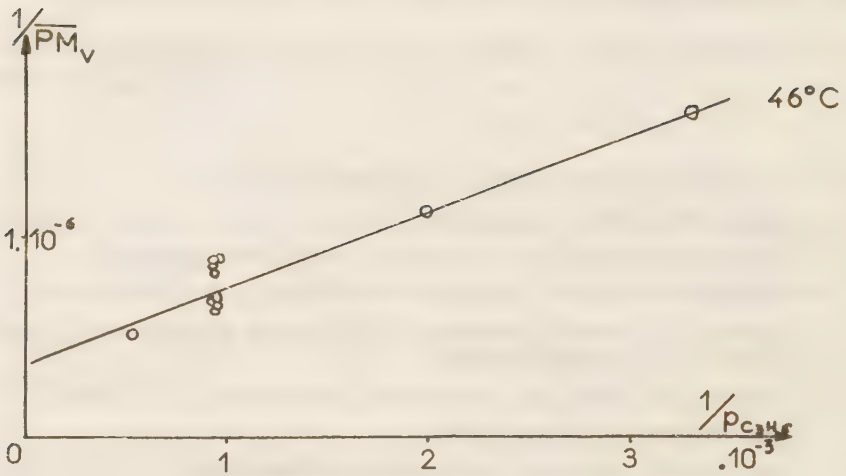
$$\frac{1}{PM_V} - \frac{k_3 [Al(C_2H_5)_2 I]^{0,5}}{p} = \frac{k_1}{p} + k_2 \qquad (7)$$

Les données relatives à 46 °C sont reportées dans la figure 14.

De l'allure de la droite représentée dans la figure 14, par l'équation (7). on observe que les deux coefficients k_1 et k_2 ne sont pas nuls.

Ceci met en évidence par là même l'existence des deux mécanismes de terminaison des chaînes polymériques : l'un spontané et l'autre comparable à un transfert de chaîne avec le monomère.

FIG. 14



Les résultats obtenus à 46 °C montrent qu'au dessous de cette température, le processus de transfert dont la vitesse dépend de la concentration de l'aluminium alcoyle est négligeable par rapport aux autres, du moins pour des concentrations d'aluminium alcoyle pas trop élevées (par exemple inférieures à 0,15 mole/l).

Cela permet de calculer facilement les coefficients k_1 et k_2 pour $t = 27{,}5$ C° à partir des données du tableau 6.

Il faut toutefois tenir compte qu'étant donné les valeurs élevées des poids moléculaires des polymères obtenus à cette température, l'erreur que l'on commet dans la mesure de ces poids moléculaires est assez élevée (*).

Pour les températures les plus élevées que nous ayons expérimentées, le poids moléculaire du polymère est surtout influencé par le processus de transfert dont la vitesse dépend de la concentration de l'aluminium alcoyle.

Cela permet de calculer k_3 pour $t = 84$ °C de la façon suivante :

En multipliant les deux termes de l'équation par :

$$p\ [\mathrm{Al}\,(\mathrm{C_2H_5})_2\,\mathrm{I}]^{0,5}$$

on obtient :

$$\frac{p}{\overline{\mathrm{PM}}_V\ [\mathrm{Al\,C_2H_5})_2\,\mathrm{I}]^{0,5}} = \frac{(k_1 + pk_2)}{[\mathrm{Al}\,(\mathrm{C_2H_5})_2\,\mathrm{I}]^{0,5}} + k_3 \qquad (8)$$

(*) Lorsque le poids moléculaire du polypropylène est élevé (par exemple 1.500.000) il se forme facilement des gels lors de la préparation des solutions pour la détermination des viscosités qui faussent la mesure des poids moléculaires.

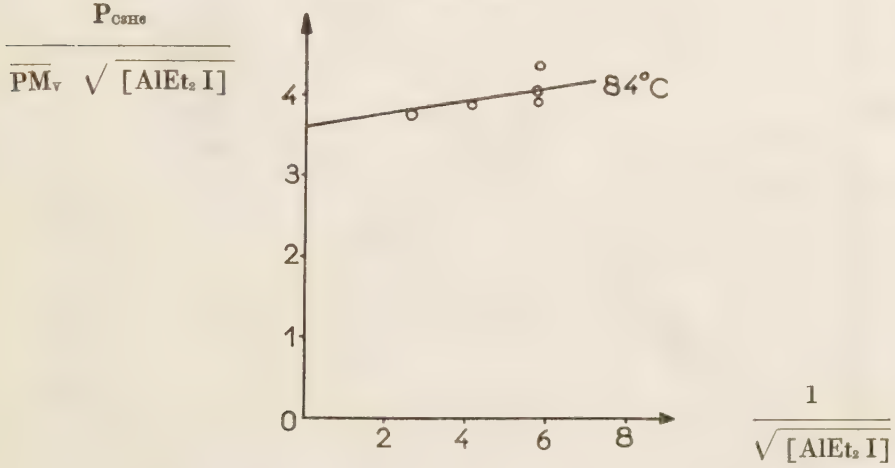
Si l'on reporte le terme à gauche de l'équation, en fonction de

$$1/\,[Al\,(C_2H_5)_2\,I]^{0,5}$$

on observe que pour $1/\,[Al\,(C_2H_5)_2\,I]^{0,5}$ tendant vers zéro, le premier terme de la (8) tend vers k_3. On peut ainsi évaluer k_3 (*fig.* 15). On obtient pour $t = 84\ °C : k_3 = 35.10^{-3}$.

Après avoir trouvé k_3, les constantes k_1 et k_2 peuvent être évaluées à l'aide de l'équation (7).

Fig. 15



Les valeurs numériques des constantes évaluées pour diverses valeurs de la température sont reportées dans le tableau 10.

Tableau 10

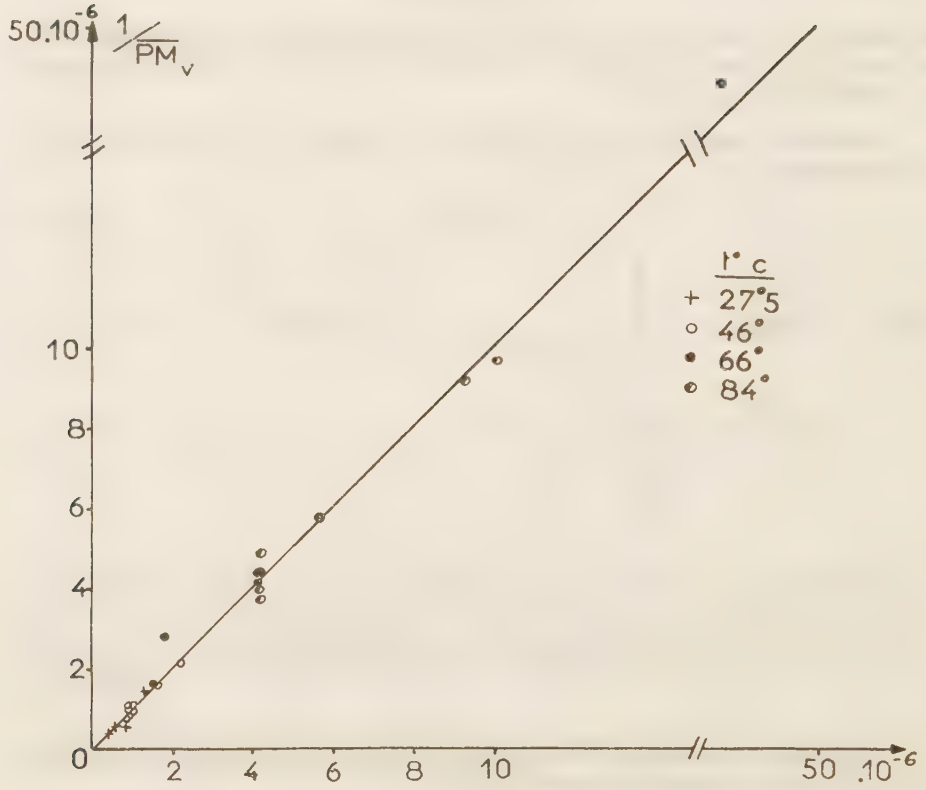
Valeurs numériques des constantes de l'équation (6)

T° C	27°5	46°	66°	84°
k_1	3.10^{-4}	$3{,}7.10^{-4}$	$4{,}5.10^{-4}$	5.10^{-4}
k_2	$2{,}5.10^{-7}$	$3{,}5.10^{-7}$	5.10^{-7}	6.10^{-7}
k_3	$(0{,}55.10^{-4})$ (a)	$0{,}95.10^{-3}$	$5{,}4.10^{-3}$	35.10^{-3}

Le bon accord entre les poids moléculaires expérimentaux et les poids moléculaires calculés à l'aide de l'équation (6) avec les constantes du tableau 10 est montré dans les figures 16 et 17.

(*a*) Valeur obtenue par extrapolation.

FIG. 16



Pour calculer les énergies d'activation des processus de terminaison qui ont été mis en évidence, nous avons reporté les données du tableau 10 en fonction de l'inverse de la température absolue (*figures* 18, 19 et 20).

La comparaison entre les équations (5) et (6) montre que chacun des coefficients de température relatifs aux coefficients k_1, k_2 et k_3 est égal à la différence entre l'énergie d'activation de la réaction de terminaison de la chaîne considérée et celle de la réaction de propagation.

Puisque nous avons trouvé 13 500 (*a*) pour cette dernière valeur, nous pouvons conclure que :

1° le processus de terminaison spontané possède une énergie d'activation d'environ 12 000 cal/mol (*b*) ;

(*a*) Calculé à concentration constante de monomère.

(*b*) En effectuant ce calcul il faut tenir compte que la constante k_1 a été calculée en introduisant les pressions partielles de propylène ; par conséquent il faut déduire de la valeur de l'énergie d'activation du processus de propagation des chaînes (13.500) la chaleur de solution du propylène dans le solvant (4.000 cal/mol).

FIG. 17

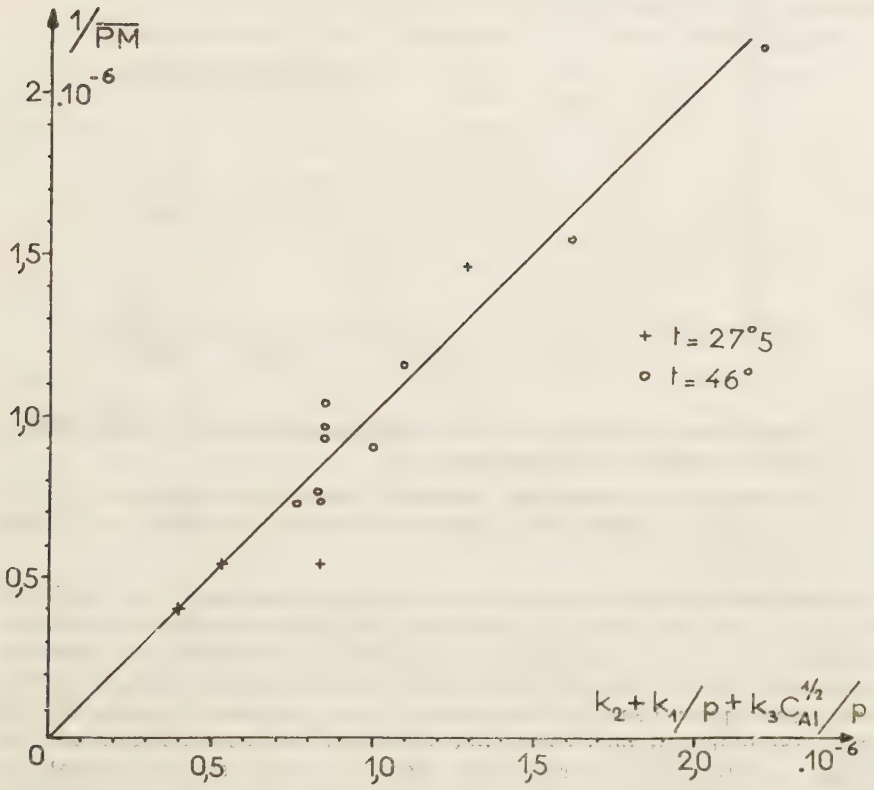

1/PM
2.10⁻⁶
1,5
1,0
0,5
0
0,5
1,0
1,5
2,0
.10⁻⁶
k₂ + k₁/p + k₃C_Al^1/2/p
+ t = 27°5
o t = 46°

FIG. 18

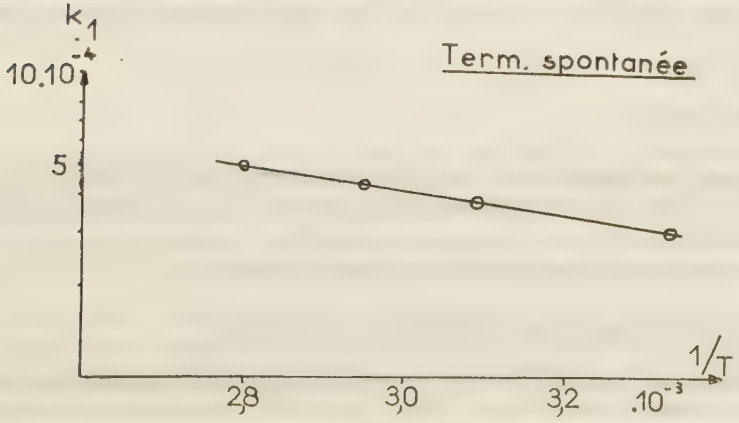
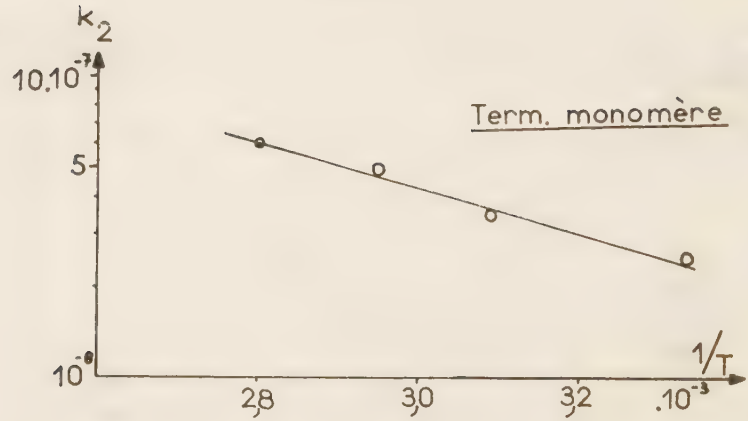

k₁
10.10⁻⁴
5
Term. spontanée
1/T
2,8
3,0
3,2
.10⁻³

FIG. 19



2° le processus de transfert avec le monomère possède une énergie d'activation d'environ 16 500 cal/mol (*c*) ;

3° le processus de terminaison dépendant de la concentration en aluminium alcoyle possède une énergie d'activation apparente de 35 000 cal/mol (*d*).

Il convient d'observer que cette dernière valeur représente (voir éq. 5) la somme de la moitié de l'enthalpie d'association de l'iodure de diéthylaluminium (environ 20 000 cal/mol) $Al_2(C_2H_5)_4I_2$ et de l'énergie d'activation de la réaction de terminaison des chaînes polymériques du processus correspondant. La valeur qui en résulte pour l'énergie d'activation de ce processus (environ 25 000 cal/mol) est beaucoup plus élevée que celle que l'on peut déduire pour le processus de terminaison correspondant dans le cas du système catalytique γ $TiCl_3$ — $Al(C_2H_5)_3$ (1,13). En effet dans ce dernier cas l'influence de la concentration de $Al(C_2H_5)_2$ sur le poids moléculaire est à peu près la même à 70 °C qu'à 32 °C (1,13) (*e*). Cela pourrait faire retenir que dans le cas du système γ $TiCl_3$ — $Al(C_2H_5)_2I$, ce n'est probablement pas $Al(C_2H_5)_2I$ qui prend part directement au processus d'échange des groupes alcoyles avec la chaîne en croissance, mais un autre composé organométallique provenant d'une réaction entre $Al(C_2H_5)_2I$ et γ $TiCl_3$ (ou une impureté contenue dans ce dernier).

5. CONCLUSIONS.

Le poids moléculaire du polypropylène obtenu avec le système γ $TiCl_3$ — $Al(C_2H_5)_2I$ est conditionné par trois processus de terminaison des chaînes polymériques :

— terminaison spontanée (E # 12 000 cal/mol) ;

(*c*) Calculé à concentration constante de monomère.

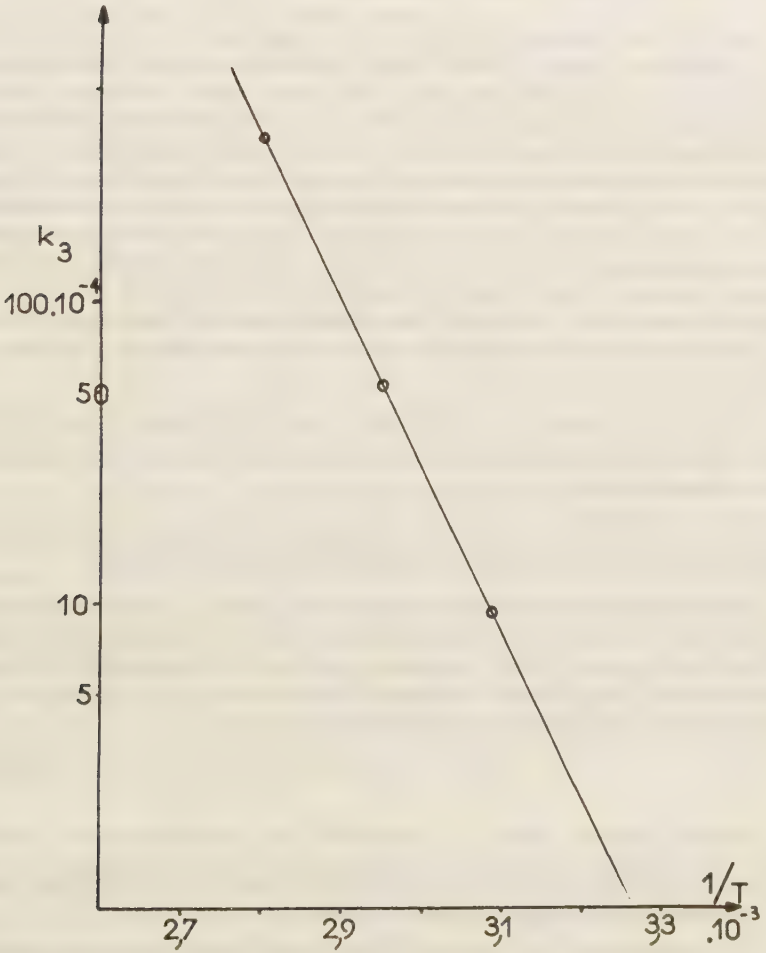
(*d*) Voir (*b*).

(*e*) Il convient toutefois d'observer que les essais que nous comparons n'ont pas été effectués avec le même type de $TiCl_3$.

— transfert avec le monomère (E # 16 500 cal/mol, à concentration constante de monomère) ;

— échange d'alcoyle avec un composé organométallique dont la vitesse est environ proportionnelle à la racine carrée de la concentration globale de $Al(C_2H_5)_2I$ ($E_{apparente} = 35\ 000$ cal/mol).

FIG. 20



Aux températures les plus élevées (par ex. 84 °C), le processus de terminaison dont la vitesse dépend de la concentration du composé organoaluminique prédomine sur les autres. Aux températures les plus basses (par ex. 27 °C), ce processus est au contraire négligeable par rapport au processus de terminaison spontanée et au processus de transfert avec le monomère.

Cette forte variation avec la température de la vitesse du processus dépendant de la concentration du monoiodure de diéthylaluminium entraîne une augmentation très marquée du poids moléculaire du polymère au fur et à mesure que la température diminue.

C. ETUDE DES PHENOMENES D'INVERSION

1. INTRODUCTION.

Lors de la polymérisation anionique coordinée du propylène, telle que nous la réalisons dans ce travail, chaque monomère devrait s'additionner sur la liaison métal carbone du complexe catalytique en se présentant toujours de la même façon par rapport à la dernière unité monomérique polymérisée et ce, sous l'action du catalyseur employé. Néanmoins, malgré l'emploi de catalyseurs hautement stéréospécifiques, comme celui que nous employons, de temps en temps il arrive qu'une unité monomérique présente, au moment de son addition, une configuration énantiomorphe opposée à celle de l'unité monomérique entrée précédemment dans la chaîne en croissance. Cette irrégularité, cette inversion, donnent naissance à un défaut de structure ; ces défauts, distribués le long des chaînes polymériques provoquent une diminution de la cristallinité et du point de fusion et en général une augmentation de la solubilité du polymère dans les solvants.

L'étude des phénomènes d'inversion a été ici effectuée à travers l'étude de la dépendance du point de fusion des polymères envers les différents paramètres de la polymérisation.

Nous avons aussi effectué des extractions avec des solvants sur les polymères bruts et des mesures de cristallinité sur chaque fraction.

Pour effectuer les calculs, nous avons admis, comme cela a déjà été supposé par NATTA (14), que la différence entre la température de fusion du polypropylène isotactique stériquement pur et celle du polypropylène isotactique contenant des irrégularités stériques, soit fournie par l'équation simplifiée proposée par FLORY pour les copolymères (15).

$$\Delta T = -R \frac{T_0 T}{\Delta H} \text{Log}\,(1 - n) \qquad (9)$$

où T = température de fusion de l'échantillon de polypropylène isotactique contenant des irrégularités stériques ;

T_0 = température de fusion du polypropylène isotactique stériquement pur ;

$\Delta T = T_0 - T$;

ΔH = enthalpie de fusion du polypropylène isotactique ;

n = fréquence des irrégularités stériques (des inversions de configuration stérique des unités monomériques) le long de la chaîne polymérique.

En ce qui concerne les irrégularités stériques contenues dans les chaînes polymériques du polypropylène isotactique, il convient d'observer qu'elles peuvent être dues à des successions de segments de chaînes, chacun d'eux

contenant des unités monomériques ayant toutes la même configuration stérique (polymère à stéréoblocs) par ex. :

... ddddddlllllddddd ...

soit à la présence, dans une chaîne constituée presque exclusivement par des unités ayant toutes la même configuration stérique, d'unités ayant une configuration stérique opposée, ces dernières unités étant distribuées d'une façon statistique le long de la chaîne ; par ex. :

... ddddlddddldddddldddddl ...

Il est évident que la situation dans ces deux cas n'est pas la même et on ne peut admettre a priori que les irrégularités du premier type : *... ddddlll ...* provoquent les mêmes phénomènes que les irrégularités du deuxième type : *... ddddldddd ...* En outre, on ne peut supposer non plus que dans ce dernier cas l'irrégularité donne lieu à une diminution de la température de fusion du polymère égale à celle provoquée par deux irrégularités du premier type.

D'autre part, l'on doit tenir compte que l'équation (9) est approximative ; elle a été déduite par Flory en faisant des simplifications concernant en particulier les dimensions des cristallites de polymères, la longueur des chaînes polymériques et la distribution des poids moléculaires (15). Elle a été appliquée par ce même auteur à l'étude de la variation du point de fusion de copolymères cristallisables (dans ce cas, n représente la fraction en moles d'unités monomériques non cristallisables contenues dans les chaînes polymériques) dont la distribution des poids moléculaires n'était pas monodispersée et pour des valeurs relativement basses de ces derniers (16). Natta l'a appliquée à l'étude de la dépendance de la régularité stérique du polypropylène isotactique obtenu avec le système $TiCl_3$ — $Al(C_2H_5)_3$ envers la température de polymérisation (14). Nous la supposerons nous aussi applicable à l'étude de ces phénomènes pour les polypropylènes obtenus avec le système γ $TiCl_3$ — $Al(C_2H_5)_2I$, indépendamment de leur poids moléculaire et indépendamment du fait que les irrégularités stériques qui se présentent le long des chaînes ne sont pas toutes du même type. Même pour cette raison, les valeurs de « n » que nous calculerons à partir des ΔT de fusion auront une signification approximative.

Il faut encore observer que l'équation (9) tient compte seulement de l'influence de la régularité stérique du polymère sur sa température de fusion, mais il est bien connu qu'au-dessous d'une certaine valeur du poids moléculaire, la température de fusion des polymères cristallins dépend aussi de leur poids moléculaire.

Pour pouvoir appliquer correctement l'équation (9) au cas qui nous intéresse, il nous faudra examiner l'influence du poids moléculaire sur le point de fusion du polypropylène isotactique stériquement pur, tout le long de l'échelle des poids moléculaires. Mais auparavant il convient de faire quelques observations sur la détermination de la température de fusion du polypropylène isotactique.

2. OBSERVATIONS SUR LA DETERMINATION DE LA TEMPERATURE DE FUSION DU POLYPROPYLENE ISOTACTIQUE ET SUR L'APPLICABILITE DE L'EQUATION DE FLORY.

Ainsi que nous l'avons indiqué auparavant, les températures de fusion qui sont reportées dans ce travail ont été déterminées en mettant en œuvre le microscope polarisant à platine chauffante, sur les polymères précédemment fondus et ensuite refroidis lentement jusqu'à la température ambiante. L'emploi de cette méthode nous a conduit à la valeur de 176 °C, comme point de fusion maximum que nous ayons mesuré sur des fractions très stéréorégulières.

Récemment (17) il a été observé qu'en faisant subir à l'échantillon de polymère une série particulière de traitements thermiques, on peut obtenir des points de fusions sensiblement plus élevés que ceux obtenus par la méthode que nous avons employée.

Dans le cas du polypropylène isotactique ces résultats s'obtiennent par exemple en effectuant la succession suivante d'opérations à partir d'un produit cristallin (18) :

a) fusion du polymère, par exemple à 190 °C ;

b) refroidissement et cristallisation du polymère, par exemple à 140 °C ;

c) chauffage relativement rapide du polymère (vitesse d'échauffement : 3 °C/15 min.) jusqu'à la fusion ;

d) refroidisseemnt et cristallisation par exemple à 150 °C ;

e) chauffage (comme en *c*) jusqu'à la fusion

f) ainsi de suite en effectuant la cristallisation précédente, mais en-dessous de la température de fusion mesurée précédemment.

Les températures de fusion que l'on détermine successivement de cette façon, augmentent au fur et à mesure que la température de cristallisation augmente (au-dessus de 150-155 °C) (*fig.* 21) (18). En répétant à l'infini cette série de fusions et de cristallisations l'on obtiendrait la « température de fusion limite ».

Cette température de fusion limite peut être obtenue par extrapolation des résultats reportés dans la figure 21.

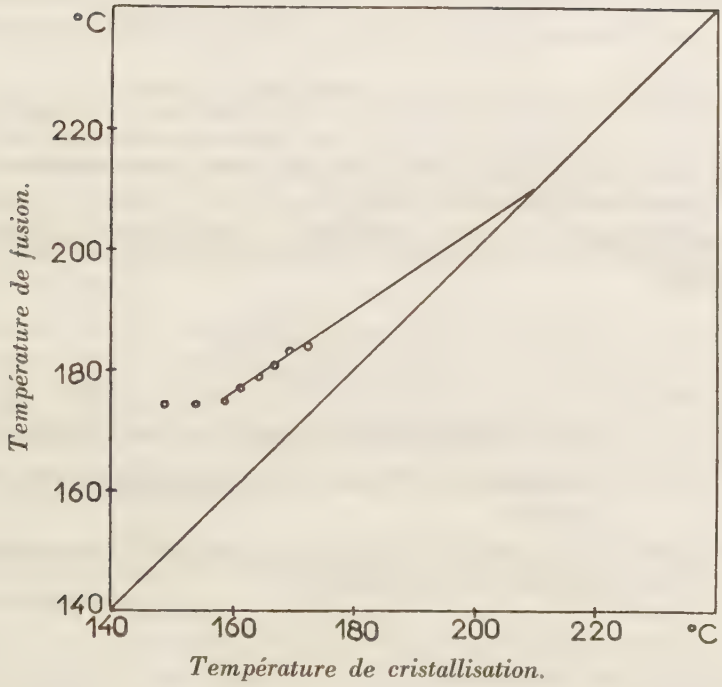
Il convient d'observer qu'au fur et à mesure que la température de cristallisation augmente, la vitesse de cristallisation diminue et les temps de cristallisations peuvent devenir très longs (des semaines et même des mois).

Wickoff (19) obtient par cette méthode un point de fusion limite de 178,3 °C. D'autres auteurs (18) (20) obtiennent même des valeurs supérieures à 200 °C.

En conclusion, il faut retenir que le point de fusion mesuré est essentiellement lié à l'histoire thermique de l'échantillon et surtout à la température de cristallisation, si celle-ci est supérieure à 150-155 °C.

Dans ce travail, les températures de fusion ont été déterminées sur des échantillons cristallisés à des températures inférieures à 150 °C ; dans ces

FIG. 21.



Variation de la température de fusion en fonction de la température de cristallisation.

conditions, la température de fusion que l'on mesure — du moins pour des polymères stériquement très purs — ne dépend pas de la température de cristallisation (voir *fig.* 21).

Il s'agit toutefois de savoir si les températures de fusion que nous avons déterminées, peuvent être utilisées pour calculer la fréquence des inversions de configuration stérique des unités monomériques dans les chaînes polymériques à l'aide de l'équation de FLORY, ou bien si ces calculs doivent être effectués en utilisant la température de fusion limite.

Pour préciser cette question, transformons l'équation de FLORY (éq. 9) de la façon suivante :

$$\text{Log}\,(1 - n) = -\frac{\Delta T\, \Delta H}{RT_0\, T} \qquad (10)$$

Si l'on suppose que la valeur numérique de ΔT que l'on obtiendrait en déterminant les températures de fusion limites, soit la même que celle que nous avons obtenue à l'aide des températures de fusion conventionnelles, on observe

que l'erreur que l'on commet dans le calcul de Log $(1 - n)$ dépend de l'erreur commise sur $\frac{\Delta H}{T_0}$ et sur T.

Il faut donc évaluer l'erreur commise dans le calcul de $\frac{\Delta H}{T_0}$

La valeur de l'enthalpie de fusion que nous avons employée dans nos calculs est égale à 2 100 cal/mol (21).

Cette grandeur peut être calculée dans la plupart des cas (22) à l'aide de l'équation :

$$\frac{\Delta H}{T_0} = \frac{RT_{sol}}{\Delta T_{sol}} \frac{V_u}{V_2} v_1 \qquad (11)$$

où : T_0 = température de fusion du polypropylène isotactique ;

T_{sol} = température de fusion du polypropylène en présence de solvant ;

V_u et V_2 = respectivement volumes molaires de l'unité structurale du polymère et du diluant ;

v_1 = fraction en volume du diluant ;

$\Delta T_{sol} = T_0 - T_{sol}$.

Si l'on substitue la (11) dans la (10), on obtient :

$$\text{Log}(1 - n) = \frac{\Delta T . T_{sol}}{\Delta T_{sol} . T} \frac{V_u}{V_2} v_1 \qquad (12)$$

Si l'on suppose encore que la valeur numérique de ΔT_{sol} soit en première approximation la même, soit que l'on utilise les températures de fusion limites ou que l'on utilise les températures de fusion conventionnelles, l'erreur sur Log $(1 - n)$ dépendra surtout de l'erreur commise sur T_{sol}/T. Il est aisé de se rendre compte que le résultat que l'on obtient dans le calcul de n est pratiquement le même, indépendamment du type de température de fusion que l'on utilise.

Supposons en effet que nous ayons (pour les températures de fusion conventionnelles) : T = 448 °K, et T_{sol} = 428 °K, le rapport T_{sol}/T est dans ce cas égal à 0,955. Si nous utilisons les températures de fusion limites (que nous supposerons par exemple 30 °C plus élevées), le rapport T_{sol}/T devient égal à 0,958 : la différence entre ces deux valeurs est donc environ égale à 3 %.

3. DEPENDANCE DE LA TEMPERATURE DE FUSION, DE LA SOLUBILITE ET DE LA CRISTALLINITE DU POLYPROPYLENE ISOTACTIQUE STERIQUEMENT PUR, ENVERS SON POIDS MOLECULAIRE.

Pour calculer la température de fusion du polypropylène isotactique en fonction de son poids moléculaire nous pourrions utiliser la relation proposée par FLORY (22) que relie précisément le poids moléculaire et le point de fusion des polymères cristallins. Cette équation a été déduite par FLORY pour des polymères monodispersés ou ayant la distribution dite la « plus probable » : elle a été appliquée par cet auteur même à des polymères ayant des poids moléculaires très bas (16).

Toutefois, avant de l'appliquer à notre cas, nous avons voulu examiner si elle est applicable au calcul du point de fusion des n paraffines dont le point de fusion est connu. En utilisant pour l'enthalpie de fusion du polyéthylène $\Delta H = 785$ cal/unité — CH_2 (23) et pour son point de fusion $T_o = 138.5$ °C (24), on trouve pour la n paraffine à 70 atomes de carbone $T = 128$ °C. tandis que pour cette paraffine la valeur reportée dans la littérature (25) est égale à environ 105 — 105,5 °C.

L'équation de FLORY pour le calcul de la température de fusion en fonction des poids moléculaires, ne peut donc être appliquée aux polymères ayant des poids moléculaires trop bas.

Récemment FLORY et VRIJ (26) ont établi une nouvelle équation pour le calcul des points de fusion des n paraffines. Cette équation est bien différente de celle proposée auparavant et elle conduit à des résultats assez précis. Malgré tout, son emploi nécessite la connaissance de plusieurs grandeurs thermodynamiques, qui, dans le cas du polypropylène, ne sont pas toutes connues.

Nous avons donc préféré tracer expérimentalement la courbe reliant le poids moléculaire de fractions de polypropylène isotactique stériquement très régulières, au point de fusion de ces fractions.

Pour l'obtention de ces polymères deux méthodes principales ont été utilisées :

a) Dégradation thermique de fractions hautement stéréorégulières (27) ;

b) Polymérisations effectuées en présence d'hydrogène, qui joue le rôle d'agent de transfert et conduit ainsi à un abaissement du poids moléculaire (28) sans que l'on ait à prévoir une réduction de la régularité de la chaîne polymérique.

a) *Dégradation thermique de polymère.*

Cette opération est effectuée par chauffage du polymère sec, sous atmosphère inerte et sous une pression d'environ 20 mm Hg. Après cela, le polymère froid est débarrassé des fractions irrégulières, ou des trop bas poids moléculaires, par extraction au méthanol à l'ébullition. Enfin le résidu de ces lavages est extrait avec une série de solvants : acétone, éther éthylique, n. pentane, n.

hexane, tous employés à leur température d'ébullition, en suivant la méthode déjà exposée plus haut (*a*).

On obtient ainsi une série de polymères de même régularité stérique et classés selon leurs points de fusion. Le tableau 11 donne les résultats de ces expériences.

Le polymère original utilisé dans ces essais, a été obtenu par polymérisation du propylène à température ambiante avec le système γ $TiCl_3$ — $Al(C_2H_5)_2$ I ; le polymère que l'on obtient en travaillant sous ces conditions est stériquement très pur : il est complètement insoluble dans le n. heptane à l'ébullition.

Il convient d'observer que la distribution des poids moléculaires des diverses fractions reportées dans le tableau 11, peut être retenue comme étant très étroite surtout pour les 9 premières fractions.

D'après les données reportées dans le tableau 11, on peut en outre observer qu'il est possible d'obtenir des polypropylènes très cristallins qui, à cause de leur bas poids moléculaire, sont solubles même dans l'acétone ou dans l'éther éthylique à l'ébullition. D'après ces résultats on peut juger que le polypropylène isotactique stériquement pur est certainement insoluble dans le n. heptane à l'ébullition lorsque son poids moléculaire est supérieur à environ 20-30 000.

Il est fort probable que cette limite soit encore inférieure ; en effet le polymère insoluble dans le *n.* heptane ayant un poids moléculaire égal à 27 000 qui est reporté dans le tableau 11, a été obtenu dans un essai de polymérisation effectué à 84 °C et à cette température le processus de polymérisation est fort probablement moins stéréospécifique qu'à plus basse température.

L'influence du poids moléculaire sur la cristallinité du polymère est mise suffisamment en évidence par les données reportées dans le tableau 11. L'on peut observer que cette variation est assez complexe. Lorsque le poids moléculaire diminue à partir des valeurs plus élevées, la cristallinité augmente lentement, passe par un maximum lorsque le poids moléculaire est environ égal à 1 000 et ensuite elle diminue de nouveau. Ce comportement peut s'expliquer si l'on tient compte du fait que lorsque le poids moléculaire diminue, la vitesse de cristallisation du polymère augmente et que pour des poids moléculaires suffisamment bas, la cristallinité tend à diminuer à cause de l'influence perturbatrice plus élevée des groupes terminaux des chaînes polymériques.

Ces résultats montrent qu'il est assez difficile d'étudier quantitativement les phénomènes d'inversion de configuration stérique des unités monomériques lors de la polymérisation, par l'étude de la dépendance de la cristallinité, ou de la solubilité du polymère dans des solvants donnés, en fonction des paramètres de la polymérisation, surtout si sous certaines conditions de polymérisation il se forme des polymères ayant un poids moléculaire très bas.

(*a*) Avec l'acétone et l'éther éthylique il a été possible, en utilisant chacun de ces solvants dans des extractions successives, d'effectuer même un fractionnement en fonction du poids moléculaire du polymère.

TABLEAU 11

Température de fusion, cristallinité et solubilité de polypropylènes isotactiques stériquement très purs de bas poids moléculaire

Fraction n°	Solvant utilisé pour séparer la fraction	Poids moléculaire (a)	Température de fusion °C	Cristallinité aux rayons X %
1	acétone	870	89-90	72
2	acétone	905	92-93	76
3	acétone	930	100-101	85
4	acétone	1.050	104-105	92
5	éther éthylique	1.340	109-110	85
6	éther éthylique	2.000	113-114	86
7	éther éthylique	n.d.	115	n.d.
8	éther éthylique	n.d.	117	n.d.
9	n. pentane	3.000	121	75
10	n. hexane	# 10.000	n.d.	n.d.
11	n. heptane	14.000	154	78
12 (b) ..	n. octane	27.000	167	78
Polymère de départ : insoluble dans le n. heptane à l'ébullition viscosité intrinsèque supérieure à 10			175	60

b) *Polymérisations effectuées en présence d'hydrogène.*

Ces essais ont été mis en œuvre de façon classique et en présence de différentes quantités d'hydrogène, ainsi que l'indique le tableau 12.

(*a*) Le poids moléculaire des fractions 1 jusqu'à 7 (moyenne numérique) a été obtenu avec un appareil « Mechrolab » ; celui de la fraction 9, sur la base de la détermination des groupes terminaux vinylidéniques mesurés à l'I.R. ; celui des fraction 10, 11 et 12 par viscosimétrie.

(*b*) La fraction 12 a été obtenue par extraction avec le *n* octane d'un polymère résidu à l'extraction au *n* heptane ; le polymère brut ayant été obtenu dans une polymérisation effectuée à 84 °C avec le système γ $TiCl_3$ — $Al(C_2H_5)_2I$ en présence d'une concentration élevée de $Al(C_2H_5)_2I$ et à basse pression (voir essai n° 20).

TABLEAU 12

Caractéristiques de polypropylènes isotactiques
obtenus avec le système γ $TiCl_3$ — $Al(C_2H_5)_2$ I en présence d'hydrogène

$\gamma\ TiCl_3 = 1{,}814 \times 10^{-2}$ mol/l

$[Al(C_2H_5)_2\ I] = 3 \times 10^{-2}$ mol/l

$t = 66$ °C ; $P_{C_3H_6} = 1\ 837$ mm Hg.

N° de l'essai	P_{H_2} mm Hg	Polymère brut		% insol. n. heptane	Résidu au n. heptane			% insol. n. octane	Résidu au n. octane	
		$[\eta]$ 100 cm³/g	$\overline{PM}_v$		$\overline{PM}_v$	Température fusion °C	Cristallinité rayons X %		$\overline{PM}v$	Température fusion °C
38 ..	0	3,15	570.000	97,1	600.000	173,5	70	71,5	860.000	175
42 ..	55	1,45	196.000	94,5	215.000	173,5	71	36,0	300.000	175
43 ..	11	1,15	145.000	91,5	165.000	173,5	72	7,7	234.000	175
40 ..	57	0,70	74.000	81,3	n.d.	n.d.	73	n.d.	n.d.	n.d.
41 ..	101	0,58	57.000	82,3	95.000	173,0	74	2	n.d.	n.d.
39 ..	152	0,645	66.000	80,6	83.000	173,5	75	0	—	—

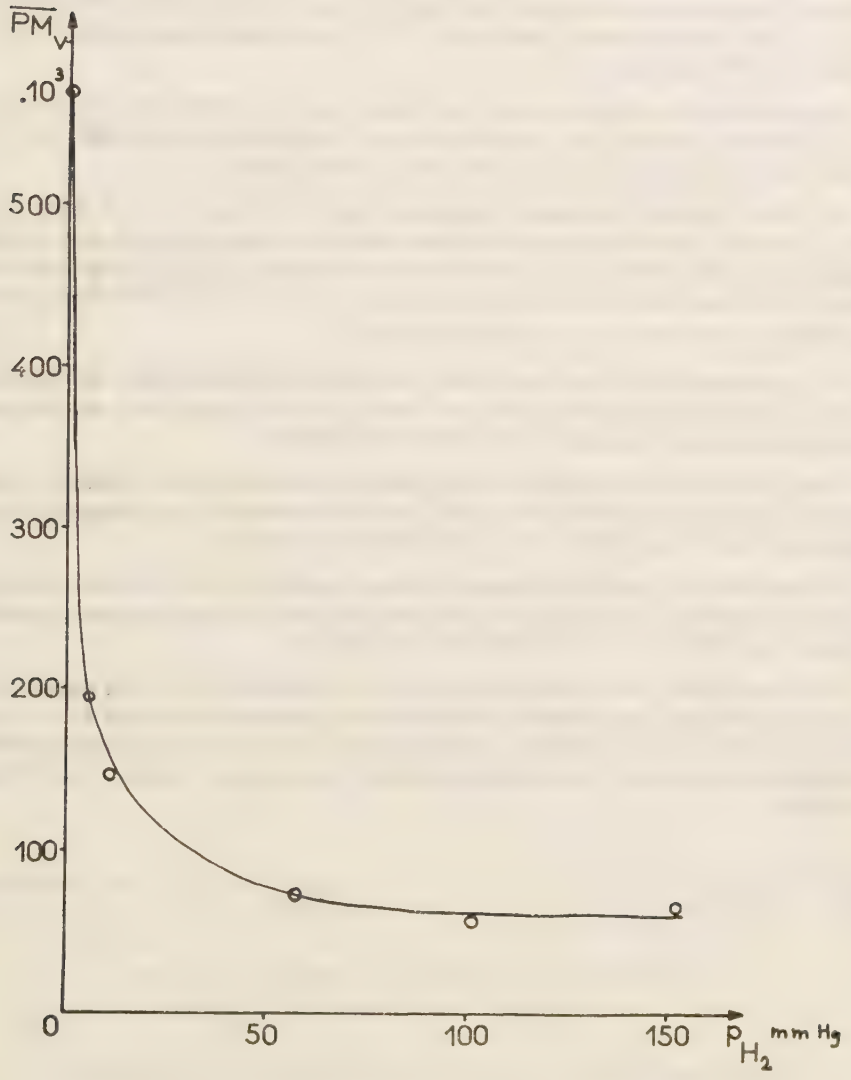
La courbe 22 traduit l'allure du poids moléculaire du polymère brut en fonction de la pression partielle d'hydrogène.

D'après les données reportées dans le tableau 12 on peut observer avant tout que, dans le domaine des poids moléculaires considérés, la température de fusion du polymère résidu au n. heptane est indépendante du poids moléculaire du polymère, tandis que la cristallinité de cette fraction augmente au fur et à mesure que le poids moléculaire diminue. Cela peut faire retenir que la régularité stérique de la fraction de polymère insoluble dans le n. heptane à l'ébullition ne varie pas, ou mieux, qu'elle augmente légèrement lorsque son poids moléculaire diminue de 600 000 à 83 000.

D'après ces données on peut aussi facilement observer que la stéréospécificité du système γ $TiCl_3$ — $Al(C_2H_5)_2$ I est pratiquement la même soit que l'on opère en présence ou en absence d'hydrogène. Il suffit en effet d'admettre que l'augmentation de la solubilité du polymère brut dans un solvant donné, qui se vérifie dans ce cas, lorsque son poids moléculaire diminue au-dessous d'une certaine valeur, est surtout due à la variation même du poids moléculaire, plutôt qu'à une variation de régularité stérique.

Il convient d'observer à ce sujet que le polymère le plus bas que l'on ait préparé, qui ne soit pas extractible par le n. octane, a un poids moléculaire d'environ 200 000 (voir tableaux 12 et 13).

FIG. 22



Influence de la pression partielle d'hydrogène sur le poids moléculaire du polymère obtenu

$[TiCl_3] = 1{,}814.10^{-2}$

$[AlEt_2\ I] = 3.10^{-2}$

$t = 66\ °C$

$P_{C_3H_6} = 1\ 837$ mm Hg

Il faut aussi admettre que les différences entre les températures de fusion des polymères respectivement insolubles dans le n. octane et dans le n. heptane, sont dues principalement à la différence entre les poids moléculaires de ces fractions. Il convient de remarquer par exemple que le polypropylène isotactique le plus bas qui ait été obtenu, fondant à 175 °C a un poids moléculaire égal à environ 200 000 (tableaux 12 et 13).

On peut toutefois observer que le polymère non extractible par le n. octane est certainement un peu plus stéréorégulier que le polymère extractible par ce solvant mais insoluble dans le n. heptane à l'ébullition.

En effet, d'après les données reportées dans le tableau 12, on peut par exemple observer que la fraction insoluble dans le n. octane ayant une masse moléculaire de 234 000, a une température de fusion (175 °C) supérieure à celle de la fraction insoluble dans le n. heptane ayant un poids moléculaire plus élevé ($\overline{PM}_v = 600\,000$ et $T_f = 173{,}5$ °C (*a*).

En conclusion nous pouvons tracer les courbes reportées dans les figures 23 et 24 qui représentent le point de fusion d'un polypropylène isotactique stériquement pur en fonction de son poids moléculaire.

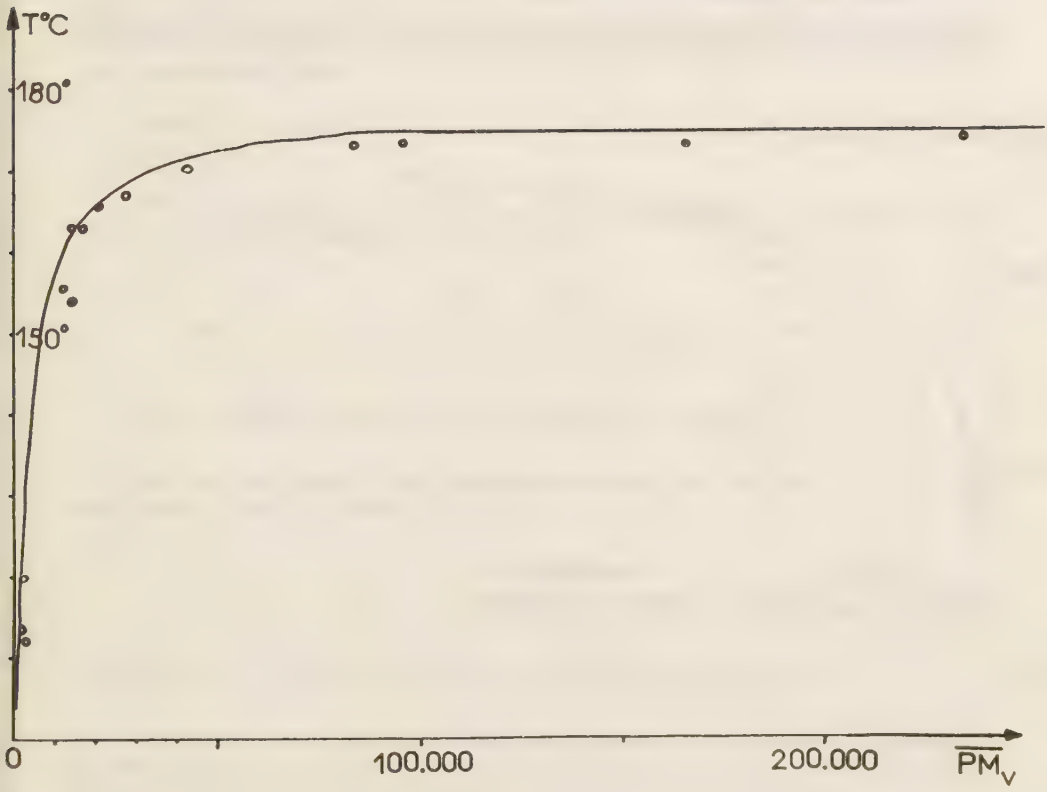
Dans ces figures nous avons aussi reporté quelques points relatifs à des polymères obtenus par Pegoraro (29) par fractionnement du polypropylène isotactique effectué au-dessus de sa température de fusion.

Il faut observer que les polymères obtenus dans les polymérisations conduites à 66 °C (tableau 12) et à 84 °C (tableau 11) sont fort probablement moins purs que ceux obtenus aux températures plus basses.

Par conséquent, en tenant compte de ces résultats et du fait que nous avons obtenu des polypropylènes à point de fusion conventionnel égal à 176 °C, nous considérerons cette dernière valeur comme étant celle du polypropylène striquement pur, lorsque son poids moléculaire est au moins égal ou supérieur à 200 000.

(*a*) Il convient d'observer qu'une conclusion rigoureuse sur ces sujets ne peut pas être déduite puisqu'on ne connaît pas l'influence de la distribution des poids moléculaires sur la température de fusion du polymère.

FIG. 23

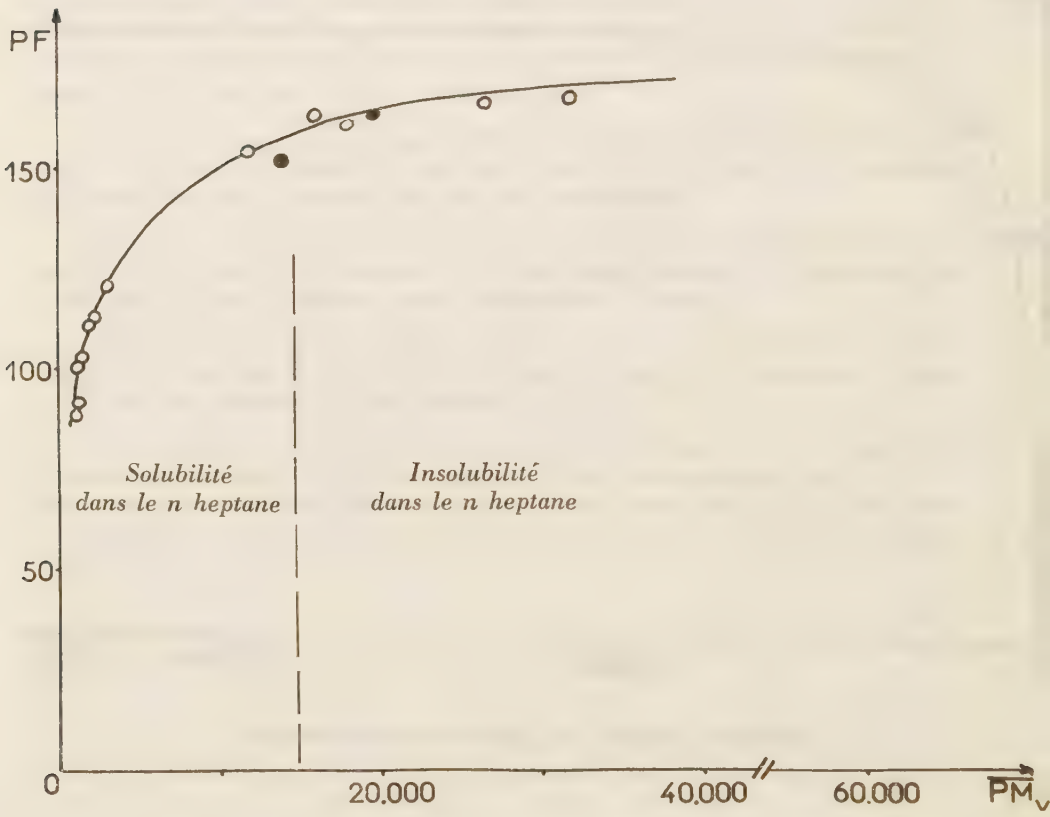


● *Points relatifs aux polymères de* PEGORARO.

Influence du poids moléculaire du poplypropylène isotactique stériquement pur, sur la température de fusion.

FIG. 24

Cette courbe est l'agrandissement de la fig. 23, *pour les bas poids moléculaires.*



● *Points relatifs aux polymères de* PEGORARO.

Variation du point de fusion du polypropylène isotactique stériquement pur en fonction de son poids moléculaire.

4. EQUATIONS POUR LE CALCUL DE LA FREQUENCE DES INVERSIONS ET ERREURS COMMISES DANS LE CALCUL.

Pour calculer la fréquence des inversions de configurations stériques des unités monomériques le long des chaînes de polypropylène isotactique nous avons donc utilisé l'équation (9) en prenant pour l'enthalpie de fusion ΔH la valeur de 2 100 cal/mol (21), qui a été calculée en utilisant la température de fusion conventionnelle $T_0 = 176$ °C pour le polypropylène isotactique à poids moléculaire élevé.

Dans nos calculs nous avons supposé ΔH indépendant du poids moléculaire du polymère.

Pour les polymères ayant un poids moléculaire suffisamment élevé ($T_0 = 176$ °C) la relation (9) peut s'écrire :

$$\log (1 - n) = - \frac{\Delta T}{T} \frac{2100}{1{,}98.449.2{,}302} = - 1{,}02 \frac{\Delta T}{T} \qquad (13)$$

Cette relation est traduite par la courbe de la figure 25.

Pour les polymères à bas poids moléculaires (pour lesquels $T_0 < 176$ °C) nous employerons la relation suivante :

$$\log (1 - n) = - \frac{\Delta T}{T_0 T} \frac{2100}{1{,}99.2{,}302} = - 460 \frac{\Delta T}{T_0 T} \qquad (14)$$

la température T_0 étant lue sur les diagrammes des figures 23 et 24.

Ceci étant établi, il est possible de calculer la fréquence des inversions contenues dans un polymère brut en faisant la moyenne pondérale du nombre d'inversions de chacune des fractions obtenues à partir du polymère :

$$n = (S_e . n_e + S_h . n_h + S_0 . n_0 + R_0 n_r) \frac{1}{100}, \qquad (15)$$

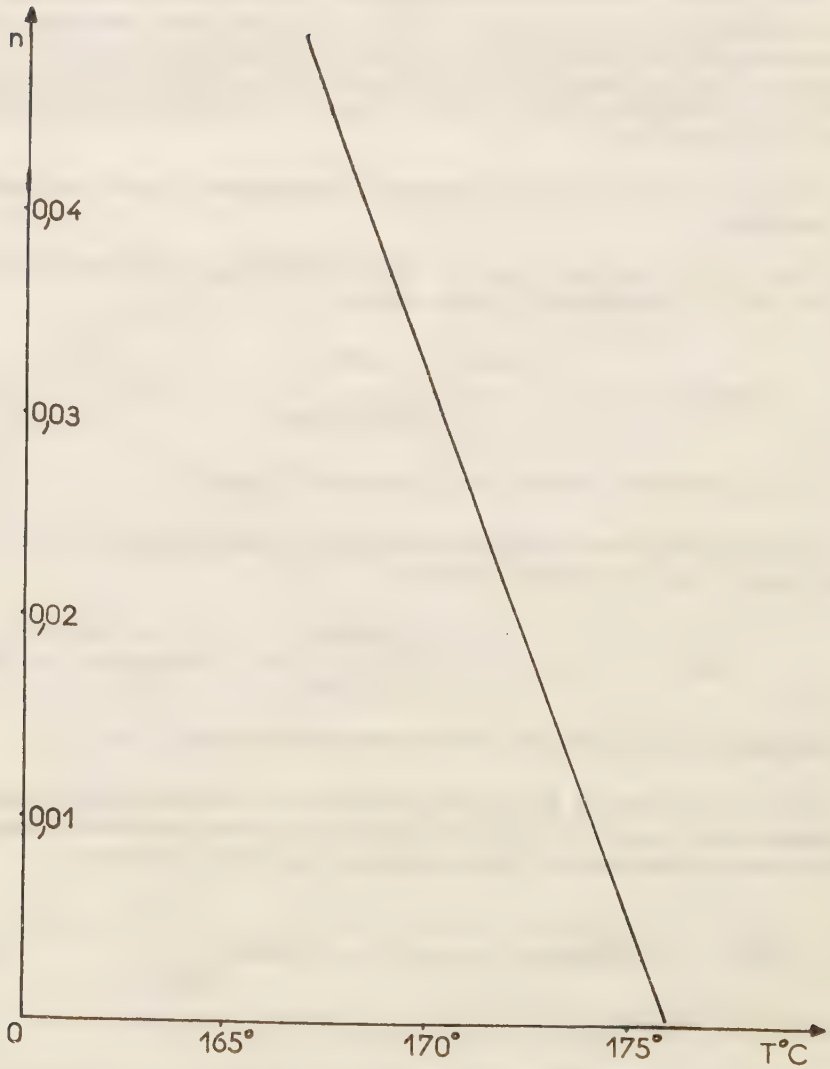
relation dans laquelle :

S_e, S_h, S_0 = pourcentage de polymère extractible respectivement par l'éther éthylique, le *n.* heptane et le *n.* octane ;

R_0 = pourcentage de polymère insoluble dans le *n.* octane ;

n_e, n_h, n_0 et n_r = fréquence des inversions de configuration stérique des unités monomériques dans les fractions de polymère respectivement extractible par l'éther, le *n.* heptane, le *n.* octane et dans la fraction insoluble dans le *n.* octane.

FIG. 25



Allure de la variation de n
en fonction de la température de fusion du polymère.

A partir de la relation (10) nous pouvons calculer l'erreur absolue sur le calcul de n.

La (10) peut être écrite :

$$\log (1 - n) = - \frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta H}{RT_0} \qquad (16)$$

En dérivant l'équation (16) nous obtenons (*a*) :

$$\frac{|dn|}{1 - n} = \frac{\Delta H}{RT^2} |dT| \qquad (17)$$

Par conséquent, l'erreur absolue ε_n commise dans le calcul de n est :

$$\frac{|\varepsilon_n|}{1 - n} = \frac{\Delta H}{RT^2} |\varepsilon T| \qquad (18)$$

Pour n très proche de zéro, et pour $|\varepsilon T| = 1$ °C, on trouve :

$$|\varepsilon_n| \# 5.10^{-3}$$

Si le nombre d'inversions est élevé, par exemple : $n = 0{,}3$, ($T = 390$ °K), on obtient encore : $|\varepsilon_n| \# 5.10^{-3}$

Cette erreur est celle que l'on peut commettre dans le cas des polymères ayant un poids moléculaire suffisamment élevé, pour lesquels la variation de la température de fusion avec le poids moléculaire est nulle ou très faible. Pour les poids moléculaires plus bas (par exemple $< 20\,000$), une erreur même faible dans la mesure du poids moléculaire, donne lieu à une erreur assez sensible dans l'évaluation de T_0 (voir *fig.* 23). Cette erreur sera d'autant plus marquée que le poids moléculaire sera plus bas.

Cela signifie, comme nous le préciserons mieux dans les prochains paragraphes, que le calcul de n pour les fractions de polymère extractible par l'éther éthylique et par le n. heptane ne pourra être effectué que d'une façon tout à fait approximative.

(*a*) L'équation (17) permet de calculer l'erreur sur « n », due seulement à à l'erreur commise sur la mesure de la température de fusion T du polymère ; elle ne tient pas compte de l'erreur sur ΔH et sur T_0.

TAB

Caractéristiques de polypropylènes bruts et de leurs fractio

N° essai	$AlEt_2I$ mmol/l	$TiCl_3$ mmol/l	$P_{C_3H_6}$ mm Hg	T °C	Extr. éther S_e % (a)	Extrait n. heptane (b)		Résidu n. heptane				
						S_h %	T_f °C	%	$\overline{PM}_v$	T_f °C	Crist. %	n_{rh}
19..	30	9,33	1 837	84	1,7	7,2	154	91,1	241.000	172	80	0,020
21..	30	3,91	1 837	84	1,6	10,3	158	88,1				
28..	30	18,66	1 837	84	2,4	7,8	149	89,1				
3..	60	18,66	1 048	84	2,7	10,8	155	86,5	119.000	171	77,5	0,026
18..	15	44,35	500	84	5,4	14,4	151	80,2	193.500	169		0,037
20..	150	26,10	300	84	5,6	33,7	151	60,7	27.000	167		
5..	60	26,10	1 837	66	1,7	2,7	151,5	93,6	676.000	171	75	0,026
16..	30	44,35	1 047	66	1,7	5,1	155,5	93,2	380.000	170	78,5	0,029
4..	150	18,66	500	66	1,9	4,3	154	93,8	247.000	169	81	0,037
11..	15	9,33	300	66	2,4	4,1	149,5	93,5	243.000	168	79	0,043
12..	150	44,35	1 837	46	0,4	0,6	144	99,0	1.110.000	173		0,016
24..	150	26,10	1.048	46	0,3	1,0	152,5	98,7				
23..	90	26,10	1.048	46	0,3	0,8	144	98,9				
22..	45	26,10	1.048	46	0,4	0,6	152	99,0				
7..	15	26,10	1.048	46	0,4	0,1	141	99,5	1.150.000	172	74	0,021
9..	60	9,33	500	46	0,4	2,0	149	97,4	750.000	172	74	0,021
10..	30	18,66	300	46	0,5	1,8	149,5	97,7	457.000	171	79	0,026
6..	15	18,66	1 837	27,5	0,5	1,0	153,5	98,5	1.840.000	175		0,005
8..	150	9,33	1.048	27,5	0,2	0,4	153,5	99,4	2.290.000	175		0,005
13..	30	26,1	500	27,5	0	0,5	171,5	99,5	1.900.000	173	76	0,015
15..	60	44,35	300	27,5	0,5	1,4	151,4	98,1	767.500	172	74	0,021

(*a*) Le poids moléculaire de ces fractions est 10.000 (0,15) ; leur température de fusi

(*b*) Les poids moléculaires et les cristallinités de quelques-unes de ces fractio

(*c*) La cristallinité de ces fractions est comprise entre 74 et 80 %.

(*d*) Calculé à l'aide des données concernant tous les extraits.

(*e*) Calculé à l'aide des données concernant les extraits : éther éthylique, *n* hepta

u 13

réparés avec le système γ $TiCl_3$ — $Al(C_2H_5)_2I$.

Extrait n. octane (c)				Résidu n. octane					Polymère brut	
S_o %	$\overline{PM}_v$	T_f °C	n_o	R_o %	$\overline{PM}_v$	T_f °C	Crist. %	n_r	n (d)	n (e)
61,2	130.000	169	0,035	29,9	489.500	174	78	0,010	0,030	0,030
68,7		171,5	0,020	19,4		174		0,010	0,025	
58,5		170	0,030	31,3		174		0,010	0,030	
81,1	113.000	170,5	0,020	5,4	403.000	173	78	0,015	0,030	0,035
75,8	125.000	168	0,040	4,4	616.000	172		0,020	0,050	0,050
60,7	27.000	167	?	0						
15,4	137.500	168,5	0,035	80,2	704.700	173	75	0,015	0,030	0,030
47,4	156.000	168,5	0,035	45,8	631.700	172	80	0,020	0,040	0,035
36,3	87.000	168	0,035	57,5	294.500	172	75	0,020	0,030	0,040
65,5	140.000	167,5	0,045	28,0	488.000	171	78	0,025	0,040	0,045
9,9		164,5	0,050	89,1	1.420.000	174	76	0,010	0,015	0,015
5,6		168,5	0,040	93,1		173	80	0,015	0,020	—
7,9		171	0,025	91,0		173		0,015	0,025	
7,6		161	0,060	91,4		173,5	74	0,015	0,020	
11,7		170	0,030	87,8	1.446.000	173	76	0,015	0,015	0,020
20,6		166,5	0,050	77,0	841.500	173,5	76	0,015	0,020	0,020
38,7	175.000	170,5	0,030	59,0	515.000	171,5		0,025	0,025	0,030
11,4		171,5	0,025	87,1	2.000.000	175,5		0,000	0,005	0,005
5,1		172	0,020	94,3	2.000.000	176		0,000	0,005	0,005
6,9		170	0,030	92,6	1.600.000	174		0,010	0,010	0,015
8,9		171,5	0,025	89,6	776.000	173,5	75	0,015	0,015	0,020

comprise entre 105 et 115 °C ; leur cristallinité est 40 %.

nt reportés dans le tableau 14.

résidu au *n* heptane.

5. RESULTATS OBTENUS.

Les résultats des fractionnements des polymères bruts et des mesures effectuées sur les diverses fractions, pour parvenir au calcul des nombres d'inversion, sont reportés dans les tableaux 13 et 14.

Dans ces tableaux, nous reportons aussi les cristallinités que nous avons déterminées aux rayons X sur certaines fractions.

a) *Fréquence des inversions dans les polymères solubles dans l'éther éthylique.*

Les températures de fusion que nous avons déterminées sur ces polymères sont comprises entre 105 et 115 °C ; leurs poids moléculaires moyens (viscosimétriques) sont inférieurs à 10 000 (*a*), leurs viscosités intrinsèques étant en général inférieures à 0,1 . 100 ml/g. Leur cristallinité est en général inférieure à 40 %. Si l'on tient compte des données reportées dans le tableau 11, on peut observer que ci ces polymères étaient très réguliers, leur cristallinité serait beaucoup plus élevée. D'autre part, il est assez difficile de calculer avec une certaine précision leur degré d'irrégularité, soit parce que nous ne connaissons pas exactement leur poids moléculaire, soit aussi par le fait que la température de fusion du polypropylène isotactique, dans l'intervalle qui nous intéresse (105-115 °C), dépend d'une façon très marquée du poids moléculaire (du moins pour des polymères dont la distribution des poids moléculaires est très étroite) (voir tableau 11 et *fig.* 23).

Pour effectuer un calcul approximatif (par excès), nous supposerons que la température de fusion du polypropylène stériquement pur qui a le même poids moléculaire que les fractions que nous considérons, soit inférieure à 150 °C (voir *fig.* 23). On trouve, en appliquant l'équation (14) :

pour T = 105 °C : n inférieur à 0,26 ;
pour T = 115° C : n inférieur à 0,21.

Cette incertitude concernant le calcul de la fréquence des inversions dans les fractions de polymère extractibles par l'éther éthylique, ne représente pas toutefois, dans notre cas, une limitation sérieuse pour le calcul des inversions concernant le polymère brut. En effet, le pourcentage de polymère préparé avec le système γ $TiCl_3$ — Al $(C_2H_5)_2$ I extrait par l'éther éthylique est toujours très bas (inférieur à 2,5 % dans plusieurs essais) (voir tableau 13) ; si l'on tient compte que l'erreur absolue commise dans le calcul de n est égale à environ 0,005, on peut observer que l'erreur commise dans le calul de n pour le polymère brut, en prenant pour le polymère extractible par l'éther éthylique $n = 0{,}2$, est inférieure ou égale à l'erreur commise dans le calcul de n (0,005), chaque fois que le pourcentage en question est environ égal ou inférieur à 2,5 %.

(*a*) Etant données ces basses valeurs, le poids moléculaire moyen viscosimétrique ne peut pas être déterminé avec exactitude.

TABLEAU 14

Caractéristiques de polypropylènes extractibles par le n. *heptane et insolubles dans l'éther éthylique, préparés avec le système* γ *TiCl₃ — Al* $(C_2H_5)_2$ *I.*

Essai n°	$AlEt_2$ I mmol/l	$TiCl_3$ mmol/l	$P_{C_3H_6}$ mm Hg	T °C	S_i, %	$[\eta]$ 100 cm³/g	PM_v	T_f, °C	Crist. %	n_h
28..	30	18,66	1.837	84	7,8	0,11	<10.000	149	n.d.	a)
3..	60	18,66	1.048	84	10,8	0,10	<10.000	155	71	a)
18..	15	44,35	500	84	14,4	0,18	12.000	151	72	0,05
20..	150	26,10	300	84	33,7	<0,1	<10.000	151	78	a)
5..	60	26,10	1.837	66	2,7	0,28	21.500	151,5	n.d.	0,085
16..	30	44,35	1.048	66	5,1	0,16	10.000	155,5	73	0,010
23..	90	26,10	1.048	46	0,8	0,29	23.000	144	n.d.	0,125
10..	30	18,66	300	46	1,8	0,16	10.000	149,5	n.d.	0,040
15..	60	44,35	300	27,5	1,4	0,34	28.000	151,5	62,5	0,095

b) *Fréquence des inversions dans les polymères extractibles par le* n. *heptane et insolubles dans l'éther éthylique à l'ébullition.*

Quelques caractéristiques des fractions de polymère extractibles par le *n.* heptane sont reportées dans le tableau 14. On observe que les polymères obtenus à 84 °C (température à laquelle on obtient le pourcentage le plus élevé de polymère extractible par le *n.* heptane) ont un poids moléculaire trop bas pour qu'on puisse en calculer avec une certaine précision la fréquence d'inversions de configuration stérique des unités monomériques.

Si l'on compare les données reportées dans le tableau 14 avec celles du tableau 11 et de la figure 23, on observe que les valeurs du point de fusion et de la cristallinité de certaines fractions reportées dans le tableau 14 sont assez voisines des grandeurs correspondantes pour les polymères stériquement purs ayant le même poids moléculaire, dont les caractéristiques sont reportées dans le tableau 11 et dans la figure 23. Cela montre que dans plusieurs cas, la régularité stérique des fractions de polymère extractible par le *n.* heptane, préparées avec le système γ $TiCl_3$ — Al $(C_2H_5)_2$ I, est très élevée. Toutefois, comme cela sera mieux précisé dans le paragraphe suivant, la régularité

(*a*) Le calcul de n_h pour cette fraction de polymère ne peut pas être effectué sur la base des données reportées.

stérique de ces fractions est inférieure à celle des polymères insolubles dans le *n.* heptane à l'ébullition.

Quelques valeurs tout à fait approximatives de n pour les fractions extractibles par le *n.* heptane, calculées à l'aide de l'équation (14), sont reportées dans le tableau 14.

Nous devons observer que les valeurs calculées varient d'une façon assez irrégulière en passant d'un essai à l'autre ; elles sont fort probablement entachées d'une erreur relative élevée. Mais dans tous les essais conduits à 66, 46 et 27,5 °C, le pourcentage de polymère extractible par le *n.* heptane est relativement faible et par conséquent une erreur même élevée dans le calcul de n pour telle fraction, donne lieu seulement à une erreur très faible dans le calcul de n pour le polymère brut (inférieure à l'erreur absolue que l'on commet dans le calcul de n pour une fraction de polymère donnée).

Même dans le cas des essais effectués à 84 °C, le calcul de n pour le polymère brut pourra être effectué en première approximation, sauf dans le cas de l'essai n° 20 (voir tableaux 13 et 14) qui a été conduit avec une concentration d'organoaluminique élevée et sous basse pression et qui a fourni un polymère brut ayant un poids moléculaire très bas.

c) *Fréquence des inversions dans les fractions de polymère non extractibles par le* n. *heptane.*

Tous les polymères résidus de l'extraction par le *n.* heptane que nous avons préparés sont très cristallins (en général > 74 %) (voir tableau 13).

Leur régularité stérique est donc très élevée et certainement supérieure à celle des fractions extractibles par le *n.* heptane. En effet, ces dernières, tout en ayant un poids moléculaire inférieur ont une cristallinité inférieure à celle des fractions insolubles (voir tableaux 13 et 14).

Dans un essai (essai 20, tableau 14) effectué sous basse pression (300 mm Hg) et en présence d'une concentration élevée de monoiodure de diéthylaluminium (0,15 mole/l), nous avons obtenu un polymère non extractible par le *n.* heptane ayant un poids moléculaire égal à 27 000. Dans tous les autres cas, le poids moléculaire de cette fraction de polymère est supérieur à 100 000. Cela permet de calculer n avec une précision suffisamment élevée, puisque pour un poids moléculaire supérieur à 100 000, le point de fusion du polypropylène stériquement pur est pratiquement indépendant du poids moléculaire (voir *fig.* 13).

Les valeurs que nous avons obtenues dans ces calculs sont reportées dans le tableau 13 ; elles sont comprises entre 0,005 et 0,04 selon les conditions opératoires. n diminue lorsque la température de polymérisation diminue et lorsque la pression de polymérisation augmente.

d) *Fréquence des inversions dans les fractions de polymères extractibles par le* n. *octane et insoluble dans le* n. *heptane à l'ébullition.*

Lorsque nous avons illustré les résultats obtenus dans les polymérisations effectuées en présence d'hydrogène, nous avons observé que le polymère résidu

de l'extraction par le *n.* octane a une régularité stérique légèrement supérieure à celle du polymère résidu de l'extraction par le *n.* heptane.

Ces résultats sont confirmés par les données reportées dans le tableau 13. En effet, nous pouvons observer que la température de fusion des fractions de polymère extractible par le *n.* octane (qui est comprise entre 167 et 172 °C) est inférieure à celle des fractions insolubles dans le *n.* heptane.

Dans plusieurs cas, le point de fusion de ces fractions est inférieur à 170 °C, même si leur poids moléculaire est inférieur à 100 000. D'autre part, d'après les données reportées dans le tableau 12, nous pouvons observer qu'il est possible d'obtenir des polymères à poids moléculaires inférieurs à 100 000 et à température de fusion supérieure ou égale à 173 °C. Cela montre que la valeur relativement basse de la température de fusion des fractions de polymère extractible par le *n.* octane est causée par les irrégularités stériques.

Les valeurs de n que l'on calcule pour ces fractions de polymère sont reportées dans le tableau 13 ; elles sont comprises entre 0,02 et 0,05 (*a*).

e) *Fréquence des inversions dans la fraction de polymère insoluble dans le* n. *octane à l'ébullition.*

Ces polymères ont un poids moléculaire (en général $>$ 300 000) et une température de fusion (en général $>$ 171 °C) sensiblement supérieurs à ceux des fractions extractibles par le *n.* octane.

Leur cristallinité aux rayons X est elle aussi très élevée (comprise entre 74 et 80 %).

Si l'on tient compte des observations qui ont été reportées dans les paragraphes précédents, nous pouvons en déduire que leur régularité stérique est plus élevée que celle des fractions de polymère extractibles par le *n.* octane, mais insolubles dans le *n.* heptane à l'ébullition.

Les valeurs de n calculées à l'aide de la relation (13) pour les fractions de polymère non extractibles par le *n.* heptane sont reportées dans le tableau 13. Elles sont en général inférieures à 0,025.

f) *Fréquence des inversions dans les polymères bruts.*

Le calcul de n pour les polymères bruts a été effectué à l'aide de l'équation (15). Pour les fractions de polymère extractibles par l'éther éthylique, nous avons supposé $n = 0{,}2$, et pour celles extractibles par le *n.* heptane : $n = 0{,}05$; comme nous l'avons observé dans les paragraphes précédents, l'erreur commise dans le calcul de n pour les fractions extractibles par l'éther éthylique et par le *n.* heptane, est assez faible. Les résultats obtenus dans ces calculs sont reportés dans le tableau 13.

(*a*) Pour les polymères obtenus à 46 °C et à 27,5 °C nous avons supposé $T_o = 176$ °C.

Le calcul de n pour le polymère brut a été aussi effectué en utilisant les données relatives à la fraction de polymère non extractible par le *n.* heptane. Dans ce cas, le calcul a été effectué à l'aide de l'équation :

$$n = (S_e . n_e + S_h . n_h + R_h . n_{rh}) \frac{1}{100}, \qquad (19)$$

où : S_e, S_h et R_h = respectivement % de polymère extractible par l'éther éthylique et par le *n.* heptane et % de polymère non extractible par le *n.* heptane.

n_e, n_h et n_{rh} = respectivement fréquence des inversions de configuration stérique des unités monomériques dans les fractions sus-mentionnées.

Les résultats de ces calculs sont reportés dans le tableau 13 ; on peut observer qu'ils sont assez proches de ceux calculés à l'aide des données concernant les fractions obtenues avec la série de solvants : éther éthylique, *n.* heptane et *n.* octane.

Les valeurs de n pour le polymère brut obtenues par ces deux méthodes sont en général comprises entre 0,005 et 0,05.

6. EXPLOITATION DES RESULTATS.

Nous discuterons ici l'influence des divers paramètres de la polymérisation, sur la valeur de la fréquence des inversions de configuration stérique des unités monomériques dans le polymère brut.

a) *Influence de la concentration du dérivé organoaluminique.*

La figure 26 reporte le nombre d'inversions en fonction de la concentration du monoiodure de diéthylaluminium (de 15 à 150 mole/l dans le milieu réactionnel).

Nous pouvons en conclure que la régularité des chaînes polymériques et par conséquent la stéréospécificité du système catalytique, n'est pas influencée par la concentration de ce composé.

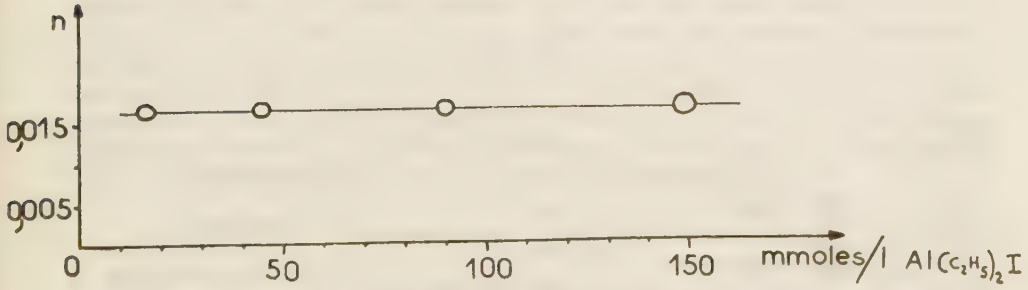
b) *Influence de la quantité de trichlorure de titane.*

Une conclusion analogue à la précédente peut être déduite de l'examen de la figure 27 où la fréquence d'inversion a été reportée en fonction de la quantité de γ $TiCl_3$ employée pendant la polymérisation. Les différences entre les valeurs de n reportées dans cette figure en correspondance des diverses quantités de γ $TiCl_3$ sont inférieures à l'erreur que l'on commet dans le calcul même de n.

c) *Influence de la pression de propylène et de la température de polymérisation.*

Les valeurs de n sont reportées dans la figure 28 en fonction de $1/P_{C_3H_6}$ pour les diverses températures de polymérisation que nous avons examinées.

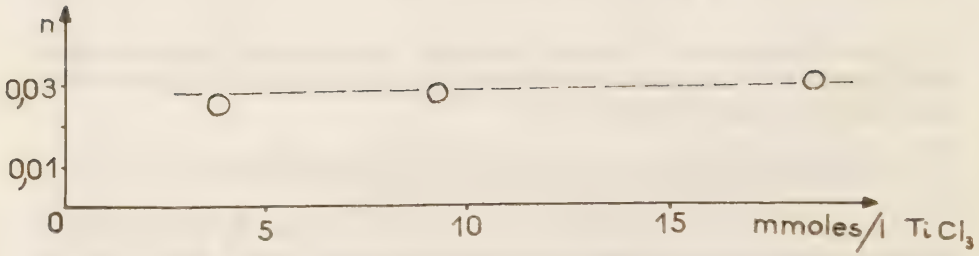
FIG. 26



$[TiCl_3] = 26{,}1$ mmoles/l
$P_{C_3H_6} = 1\,048$ mm Hg
$t = 46$ °C

Influence de la concentration de $AlEt_2I$ sur la fréquence des inversions dans le polymère brut.

FIG. 27



Influence de la quantité de $TiCl_3$ sur la fréquence des inversions dans le polymère brut.

$[AlEt_2 I] = 30$ mmoles/l
$P_{C_3H_6} = 1\,837$ mm Hg
$t = 84\ ^\circ C$

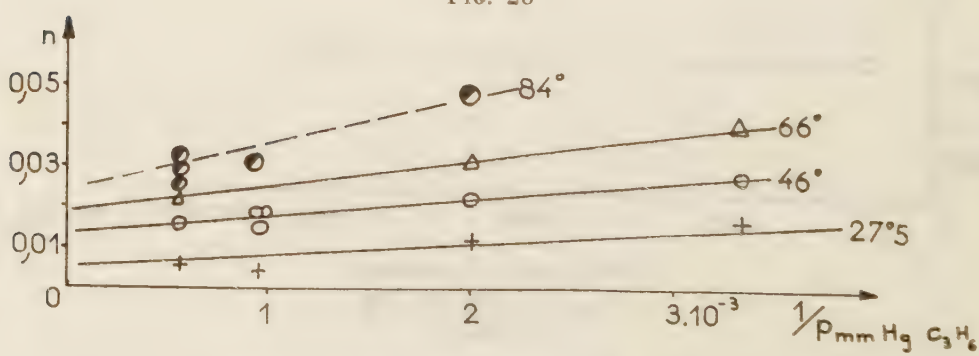
Nous pouvons observer que n augmente avec $1/p$ et avec la température de polymérisation, la dépendance entre n et $1/p$ étant, en première approximation, linéaire.

Pour les polymères obtenus à une température donnée, nous pouvons donc écrire :

$$n = B + \frac{D}{P_{C_3H_6}} \qquad (20)$$

où : n = fréquence des inversions de configuration stérique des unités monomériques dans le polymère brut ;

FIG. 28



Influence de la pression partielle du monomère sur la régularité stérique du polymère.

B et D = constantes, fonctions de la seule température (et du système catalytique utilisé) ;

$P_{C_3H_6}$ = pression partielle du propylène.

Nous avons tiré de ces courbes les valeurs de B et de D qui sont reportées dans le tableau 15.

TABLEAU 15.

Valeurs des coefficients B et D de l'équation (20).

T °C	B	D
27,5	0.006	2,5
46	0.012	5
66	0.015	7
84	0.019	13

Si nous reportons ces données dans un diagramme logarithmique en fonction de 1/T, nous obtenons, en première approximation, des droites (*fig.* 28 et 30). A partir de ces droites, nous avons déduit les coeficients de température suivants :

pour B : E_B # 4 000 cal/mol ;

pour D : E_C # 6 000 cal/mol.

d) *Discussion.*

La fréquence des inversions de configuration stérique des unités monomériques le long des chaînes polymériques que nous avons calculée dans les paragraphes précédents, représente le rapport entre le nombre d'irrégularités stériques et le nombre d'unités monomériques contenues dans les chaînes polymériques. En indiquant par v_p et par v_i respectivement la vitesse de propagation des chaînes polymériques et la vitesse avec laquelle les irrégularités stériques se forment, et si nous supposons que le processus de polymérisation ait lieu sous des conditions stationnaires, nous pouvons écrire :

$$n = v_i/v_p \qquad (21)$$

Si nous comparons cette équation avec l'équation (20), nous observons que le terme à droite de l'équation (21) peut être séparé en deux membres :

$$n = \frac{v_{i,1}}{v_p} + \frac{v_{i,2}}{v_p} \qquad (22)$$

Puisque $v_p = k_p p_{C_3H_6} C^*$, il en résulte que nous pouvons supposer :

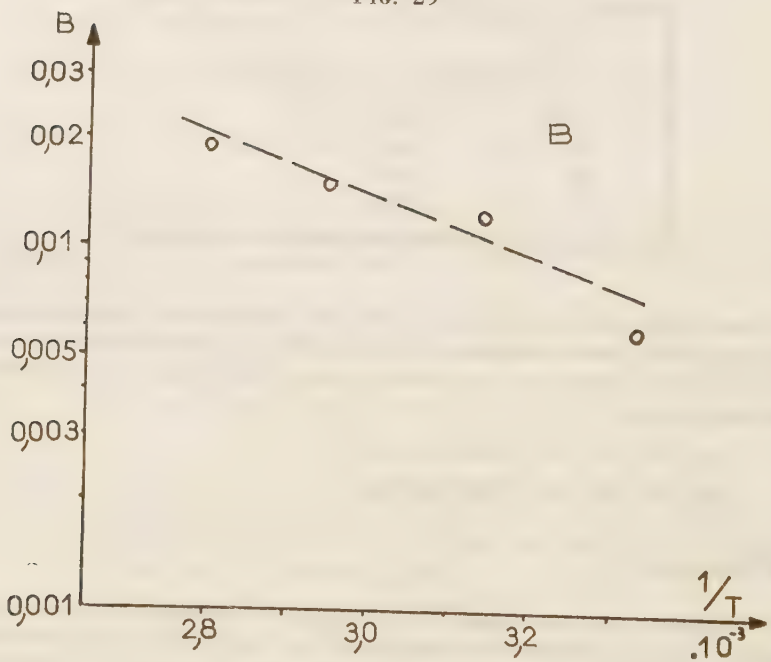
$$v_{1,1} = k_{1,1} p_{C_3H_6} C^* \quad (23)$$

$$v_{1,2} = k_{1,2} C^* \quad (24)$$

et par conséquent :

$$n = \frac{k_{1,1}}{k_p} + \frac{k_{1,2}}{k_p P_{C_3H_6}} \quad (25)$$

FIG. 29

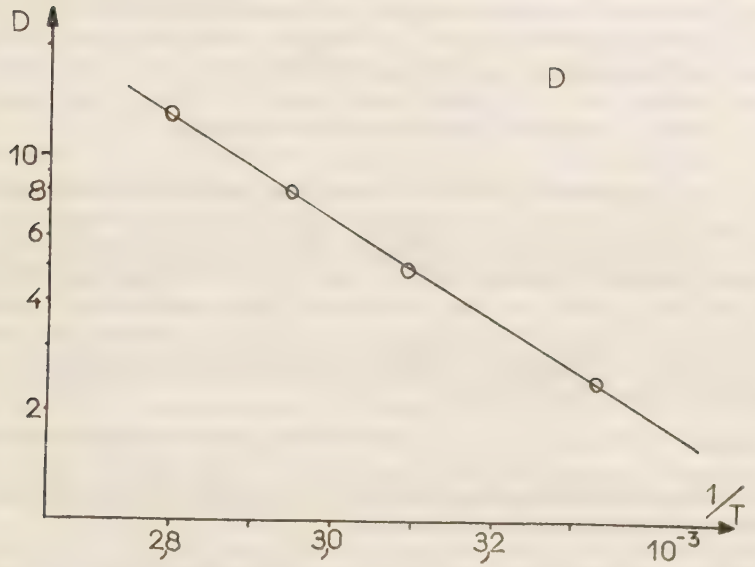


Sur la base de ces hypothèses, $v_{1,1}$ et $v_{1,2}$ représentent respectivement la vitesse de deux processus d'inversion de configuration stérique des unités monomériques, pendant la croissance des chaînes polymériques, l'un dépendant de la pression du monomère (et de la temprature de polymérisation) et l'autre dépendant seulement de la température de polymérisation.

Ces résultats et ces interprétations sont en accord avec ceux reportés par NATTA et PASQUON (2).

En ce qui concerne le processus d'inversion dont la vitesse dépend de la pression du propylène, nous devons supposer qu'il est strictement lié au phénomène de la croissance des chaînes. Le mécanisme cinétique de ce phénomène est en général décomposé au moins en deux stades (10) : complexation de

FIG. 30



l'unité monomérique à l'atome de titane du complexe catalytique suivie par l'addition de l'unité monomérique sur la chaîne en croissance. Selon NATTA (30), la configuration stérique de l'unité monomérique qui s'additionne à une chaîne donnée dépend de la nature même du complexe catalytique sur lequel la chaîne même croît. Nous pouvons maintenant examiner les deux hypothèses suivantes :

1° La configuration de l'unité monomérique qui s'additionne à la chaîne en croissance ne dépend pas de la façon selon laquelle le monomère s'est complexé au titane du complexe catalytique : dans ce cas, la probabilité que chaque unité monomérique complexée s'additionne à la chaîne en croissance, avec une configuration opposée à celle induite par le complexe catalytique opposée à celle induite par le complexe catalytique considéré, est égale à B. Cette probabilité augmente avec la température (tableau 15).

2° La configuration stérique de chaque unité monomérique qui s'additionne à la chaîne en croissance, dépend de la façon selon laquelle les unités monomériques se coordonnent au titane du complexe catalytique; si cette hypothèse est vérifiée, la configuration stérique du système : complexe catalytique-unité monomérique coordonnée au complexe est déterminante en ce qui concerne la stéréospécificité du complexe catalytique en question ; dans ce cas, la probabilité que les molécules du monomère se coordonnent au complexe considéré en donnant lieu à un complexe ayant une configuration énantiomorphe par rapport à celle caractéristique du complexe catalytique que l'on considère est égale à B (voir tableau 15).

Sur la base de cette dernière hypothèse, nous devrions conclure que la vitesse du processus d'inversion de configuration stérique qui dépend de la pression du monomère, est déterminée par la vitesse du phénomène de complexation de l'unité monomérique avec le complexe catalytique sus mentionné. L'énergie d'activation de ce processus serait égal (*a*) :

$$4\,000 + 14\,000 = 18\,000 \text{ cal/mol.}$$

En ce qui concerne le processus d'inversion dont la vitesse ne dépend que de la température, nous pouvons supposer avec NATTA et PASQUON (2) qu'il provienne vraisemblablement du fait qu'à un instant donné de la croîssance d'une chaîne, celle-ci se détache du centre actif qui lui a donné naissance. Cette chaîne peut alors se relier à nouveau à un autre centre actif et alors la première molécule de monomère qui s'additionnera a 50 % de probabilité de présenter une configuration énantiomorphe opposée à celle du dernier motif de la chaîne, donnant ainsi lieu à une inversion.

L'énergie d'activation de ce phénomène est égale au coefficient de température que nous avons calculé pour le paramètre D (voir *fig.* 30) plus l'énergie d'activation du processus de propagation des chaînes polymériques (voir éq. 25). On trouve ainsi : E = 16 000 cal/mol.

D'après cette hypothèse, le dernier processus qui provoquerait les inversions de configurations stériques à cause des phénomènes d'association et réassociation des chaînes polymériques, donnerait lieu à des phénomènes à stéréoblocs. Le phénomène précédent, dont la vitesse dépendait aussi de la pression du monomère donnerait au contraire lieu à des chaînes polymériques semblables à des copolymères statistiques, constitués par des unités monomèriques (d'un même monomère) ayant des configurations stériques opposées entre elles. En effectuant des essais à des pressions suffisamment basses, les chaînes polymériques devraient toutes être contituées par de tels « copolymères statistiques ». En effectuant des essais à des pressions suffisamment basses, de façon à ce que le second terme du second membre de l'équation (25) soit très élevé par rapport au premier terme, le polypropylène obtenu devrait être constitué par des chaînes à stéréoblocs.

(*a*) En effet le coefficient de température que nous avons calculé pour B est égal à 4 000 (voir *fig.* 28). Ce cofficient est égal à la différence entre l'énergie d'activation du processus que l'on considère et l'énergie d'activation du processus de propagation des chaînes (voir éq. 25), ce dernier, si on le rapporte à la concentration constante du monomère, est égal à 14.000 cal/mol.

7. CONCLUSIONS.

L'étude des phénomènes d'inversion de configuration stérique des unités monomériques dans les polypropylènes obtenus avec le système catalytique γ $TiCl_3$ — $Al(C_2H_5)_3$ a montré que la régularité stérique des diverses fractions de polymères qui ont été séparées augmente au fur et à mesure que la température d'ébullition du solvant utilisé pour l'extraction augmente.

Parallèlement, même le poids moléculaire de la fraction séparée augmente. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus auparavant par d'autres auteurs (29) (31).

La fréquence des inversions de configuration stérique dans le polymère brut est comprise entre 0,005 et 0,05 selon les conditions opératoires ; elle ne dépend ni de la concentration de l'aluminium alcoyle ni de la quantité de $TiCl_3$ utilisées pendant la polymérisation.

Cette fréquence augmente au contraire avec la température de polymérisation et elle diminue lorsque la pression partielle de propylène augmente. L'expression algébrique d'une telle fréquence peut être divisée selon deux membres l'un ne dépendant pas de la pression et l'autre proportionnel à l'inverse de la pression partielle de propylène. Cela fait penser que les phénomènes d'inversion sont dus à deux processus l'un strictement lié au processus de croîssance des chaînes polymériques et l'autre provoqué par un phénomène de dissociation et réassociation sur les centres actifs de la surface du catalyseur. des chaînes polymériques en croissance. Ces deux processus donneraient lieu respectivement à la formation de polymères contenant les unités monomériques ayant les deux configurations énantiomorphes, distribuées d'une façon statistique le long des chaînes, et à la formation de polymères à hétéroblocs ; la formation de ces derniers étant favorisée par rapport à l'autre sous des basses pressions de polymérisation et *vice versa*.

BIBLIOGRAPHIE

1. G. NATTA, I. PASQUON. — *Adv. Catalysis*, **11**, 1 (1959), Acad. Press.

2. G. NATTA, I. PASQUON. — Communication présentée au 2e Congrès international de Catalyse, Paris 1960, Ed. Technip. 1961.

3. G. NATTA, I. PASQUON, A. ZAMBELLI, G. GATTI. — *J. Polymer Sci.* **51**, 387 (1961).

4. G.E. COATES. — *Organometallic Compounds*, p. 140, J. Wiley and Son N. Y.

5. J. BAILAR Jr. — *Inorganic Synthesis*, Vol. IV, p. 117, Mc Graw Hill, N. Y. (1963).

6. J.D. COX, R.H. WARNE. — *J. Chem. Soc.*, 1893 (1951).

7. J.W. REED, G.E. MCWOOD. — Communication présentée au 133e Congrès de l'Am. Chem. Soc. San Francisco (13 avril 1958).
   G. NATTA, P. CORRADINI, G. ALLEGRA. — *J. Polym Sci.* **51**, 399 (1961).

8. G. MORAGLIO. — *Chimica e Industria* (Milan), **41**, 879 (1959).

9. G. NATTA, P. CORRADINI, M. CESARI. — *Rend. Acc. Naz. Lincei.* **22**, 11 1957).

10. G. NATTA, I. PASQUON. — Communication présentée au « Corso estivo di Chimica, C.N.R., Varenna, 18-30 septembre 1961.

11. G. NATTA, P. PINO, E. MANTICA, F. DANUSSO, G. MAZZANTI, M. PERALDO. — *Chimica e Industria* (Milan) **38**, 124 (1956).

12. I. PASQUON. — *Rend. Ist. Lombardo Sci. e Lettere*, **95**, 755 (1961).

13. G. NATTA, I. PASQUON, E. GIACHETTI, F. SCALARI. — *Chimica e Industria* (Milan), **40**, 103 (1958).

14. G. NATTA. — *Rend. Acc. Naz Lincei*, **24** (8), 246 (1958).

15. P.J. FLORY. — *J. Chem. Phys.* **17**, 223 (1949) ; *ibid.* **15**, 684 (1947).

16. P.J. FLORY. — *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 2018 (1950).

17. R. CALINET. — *Phénomèmes de transition dans les macro-polymères, transition de relaxation et phénomènes de fusion.* Thèse, Paris 1955.

18. F. DANUSSO, G. GIANETTI. — En presse sur *Makromol. Chemie.*

19. .H.W. WYCKOFF. — *J. Polymer Sci.* **62**, 83 (1962).

20. F. RYBNIKAV. — Collection *Czechoslov. Chem. Commun.*, p. 3226 (1963).

21. F. DANUSSO. — Communication privée.

22. P.J. FLORY. — *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, N. Y. (1953), p. 470.

23. P.J. FLORY. — *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, N. Y. (1953), p. 573.

24. R. Chiang, P.J. Flory. — *J. Am. Chem. Soc.* **83,** 2857 (1961).

25. W.H. Carothers, J.W. Hill, J.E. Kirby, R.A. Jacobson. — *J. Am. Chem. Soc.* **52,** 5279 (1930).

26. P.J. Flory, A. Vrij. — *J. Am. Chem. Soc.* **85,** 3548 (1963).

27. G. Natta, I. Pasquon, A. Zambelli, G. Gatti. — *Makromol. Chemie,* **70,** 191 (1964).

28. G. Natta, C. Mazzanti, P. Longi, F. Bernardini. — *Chimica e Industria* (Milan) **41,** 519 (1959).

29. M. Pegoraro. — *Chimica e Industria* (Milan) **44,** 18 (1962).

30. G. Natta. — *Gazz. Chim. Italiana,* **89,** 52 (1959).

31. G. Natta, G. Mazzanti, G. Crespi, G. Moraglio. — *Chimica e Industria* (Milan) **39,** 275 (1957).

DEUXIEME THESE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

« *Matières plastiques soufrées* »

Vu et approuvé :
Paris, le 19 janvier 1965
Le Doyen de la Faculté des Sciences,
Marc ZAMANSKY.

Vu et permis d'imprimer :
Le Recteur de l'Académie de Paris,
Jean ROCHE.